

**Synthese von
Sulfoniumsalzen und Sulfinamidinen**

Aviv Judelbaum

1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Synthese von
Sulfoniumsalzen und Sulfinamidinen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München



Vorgelegt
von
Aviv Judelbaum
aus
Neustadt an der Donau

1978



1. Berichterstatter: Prof.Dr.R.Gompper
2. Berichterstatter: Prof.Dr.R.Gollnick
Tag der mündlichen Prüfung: 15.11.1978

Meinen Eltern und meiner Frau

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1973 bis April 1978 am Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Rudolf Gompper

und

Herrn Dr. Hans-Ulrich Wagner

danke ich für zahlreiche wertvolle Anregungen und Diskussionen und für das mir entgegengebrachte Wohlwollen.

Meinen Kollegen bin ich für das stets freundschaftliche und anregende Arbeitsklima dankbar.

Den Damen und Herren des physikalischen, massenspektrometrischen und mikroanalytischen Labors danke ich für die rasche und zuverlässige Anfertigung der Spektren und Analysen.

Meiner Frau danke ich für das gezeigte Verständnis und die Geduld, die sie mir während der Anfertigung der Arbeit entgegenbrachte.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A Einleitung und Aufgabenstellung	1
B Allgemeiner Teil	7
1. Alkoxyaminosulfoniumtetrafluoroborate und Dialkoxysulfoniumtetrafluoroborate	7
1.1 Eingesetzte Sulfinssäureamide <u>14</u> und Sulfin- säureester <u>15</u>	7
1.1.1 Infrarotspektren der Sulfinssäurederivate <u>14</u> und <u>15</u>	10
1.2 Alkoxyaminosulfoniumtetrafluoroborate	12
1.2.1 Umsetzung der Sulfinamide <u>14</u> mit Triethyl- oxoniumtetrafluoroborat (<u>16</u>)	12
1.2.2 Strukturnachweis des Alkylierungsprodukts der Umsetzung von <u>14</u> mit <u>16</u>	13
1.2.3 Allgemeine Synthese der Alkoxyamino- sulfoniumtetrafluoroborate	18
1.3 Synthese der Dialkoxysulfoniumtetrafluoro- borate <u>30</u> und deren Strukturnachweis	22
1.4 Räumliche Struktur der Sulfoniumtetrafluoro- borate <u>18</u> und <u>30</u>	26

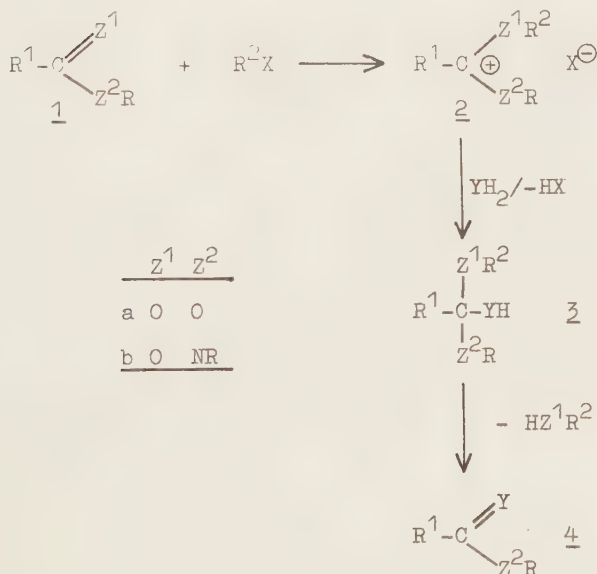
1.5	Eigenschaften der Sulfoniumsalze <u>18</u> und <u>30</u>	30
1.6	Reaktionen der Alkoxyaminosulfoniumsalze <u>18</u> und der Dialkoxysulfoniumsalze <u>30</u>	31
1.6.1	Reaktion mit Natriumethylat, Natriumhydro- xid und Triethylamin	31
1.6.2	Reaktion mit Anilin	34
1.7	Weitere Synthesen von Sulfoniumsalzen	37
2.	Diaminosulfoniumsalze	41
2.1	Allgemeines	41
2.2	Umsetzung von Bis(diisopropylamino)sulfid (<u>57</u>) mit den Fluorsulfonsäureestern <u>58</u>	43
2.3	Umsetzung von N-Diisopropyl-phenylsulfen- amid (<u>64</u>) mit 1-Chlorbenzotriazol (<u>40</u>)	49
2.4	Deprotonierung von Diisopropyl-isopropyl- diamino-phenylsulfoniumtetrafluoroborat (<u>65a</u>) zu dem Sulfinamidin <u>67</u>	52
3.	Synthese von Sulfinamidinen	56
3.1	Allgemeines	56
3.2	Umsetzung von Sulfenamiden mit den N-Chlor- carbonsäureamiden <u>96</u>	61
3.2.1	Synthese der Sulfinamide <u>98</u> und deren Strukturnachweis	61

3.2.2	Vorteil des neuen Syntheseweges gegen- über dem bekannten Syntheseweg zur Her- stellung von <u>98</u>	69
3.2.3	Umsetzung der Sulfenamide <u>95</u> mit <u>96</u> zu den Sulfinamidinen <u>98</u> mit verschiedenen Resten an den Stickstoffatomen	70
3.2.4	Umsetzung der Sulfensäureester <u>109</u> mit <u>96</u>	72
3.2.5	Zusammenfassung der vier Synthesewege zur Herstellung der Sulfinamide <u>98</u>	73
3.2.6	Eigenschaften der Sulfinamide <u>98</u>	75
3.3	Versuche zur Herstellung von cyclischen Sulfinamidinen	76
3.3.1	Allgemeines	76
3.3.2	Umsetzung der Sulfenamide <u>95</u> mit den N.N'-Dichlormalonsäurediamiden <u>113</u>	76
3.3.3	Umsetzung von Malonsäurediamid mit p-Toluol- sulfenylchlorid	77
3.4	Synthese eines einfach acylsubstituierten Sulfinamids (<u>117</u>)	79
C	Experimenteller Teil	83
D	Zusammenfassung	125
E	Literatur	131

A

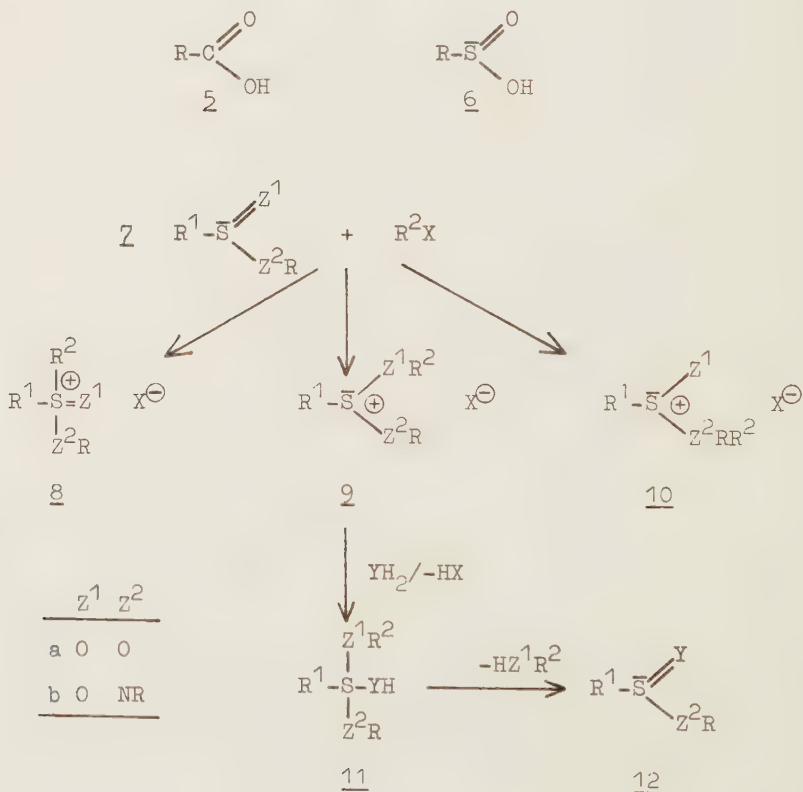
Einleitung und Aufgabenstellung

Wie in zahlreichen Arbeiten von Meerwein¹ und Brede-
 reck² gezeigt wurde, besitzen die durch Alkylierung
 der Carbonsäurederivate 1b erhaltenen Carbeniumsalze 2b
 große synthetische Bedeutung. Allgemein reagieren die
 Carbeniumsalze 2 mit zahlreichen Nucleophilen zu Ver-
 bindungen vom Typ 3. Daraus leiten sich interessante
 Folgeprodukte 4 ab.



Den Carbonsäuren 3 ähneln in ihrem topologischen Aufbau
 die Sulfinsäuren 6, jedoch mit dem Unterschied, daß letz-
 tere ein freies Elektronenpaar am Schwefelatom besitzen.

So erheben sich die Fragen, welche Produkte 8 bis 10 entstehen bei der Alkylierung der Sulfinssäurederivate 7 und besitzen diese Produkte 8 bis 10 eine ähnliche synthetische Bedeutung wie die Carbeniumsalze 2? Weiter ist zu fragen, ob Alkylierungsprodukte wie 9 mit Nucleophilen Folgereaktionen eingehen und ob auf diese Weise die Sulfinssäurederivate 11 oder 12 herstellbar sind?



Im Falle der bisher nur wenig untersuchten Sulfinsäure-
derivate 7 gab es zu Beginn dieser Arbeit lediglich
eine Veröffentlichung von Olah³, in der berichtet wird,
daß Sulfinsäuren und deren Methylester in Fluorsulfon-
säure/Antimonpentafluorid/Schwefeldioxidlösungen zu Sul-
foniumsalzen vom Typ 9a protoniert werden.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, Synthesewege
für Sulfoniumsalze wie z.B. 9 auszuarbeiten und zu un-
tersuchen, ob die Sulfinsäurederivate 7 alkyliert wer-
den können, welche Alkylierungsprodukte entstehen und
in wieweit diese analog zu den Carbeniumsalzen 2 syn-
thetisch verwendbar sind. Außerdem bestand noch ein In-
teresse an der räumlichen Anordnung der Liganden in den
Sulfoniumsalzen, d.h. es interessierte, ob die drei Li-
ganden am Schwefelatom wie bei den Carbonsäurederivaten
bekannt⁴ mit dem Zentralatom in einer Ebene liegen, oder
ob die pyramidale Anordnung wie in allen Schwefel-IV-Ver-
bindungen erhalten bleibt.

B

Allgemeiner Teil

1. Alkoxyaminosulfoniumtetrafluoroborate und
Dialkoxysulfoniumtetrafluoroborate.

1.1 Eingesetzte Sulfinsäureamide 14 und Sulfinsäure-
ester 15.

Da die aliphatischen Sulfinsäuren^{5,6} recht instabil
sind - der vierwertige Schwefel neigt zur Dispropor-
tionierung in die zwei- und sechswertige Oxidationsstu-
fe - wurden nur die aromatischen Sulfinsäureamide 14
(s. Tabelle 1a und 1b) und die aromatischen Sulfinsäu-
reester 15 (s. Tabelle 2) verwendet. 14 und 15 wurden
nach bekannten Herstellungsmethoden^{7,8} aus Sulfinyl-
chloriden 13 und Aminen oder Alkoholen erhalten.

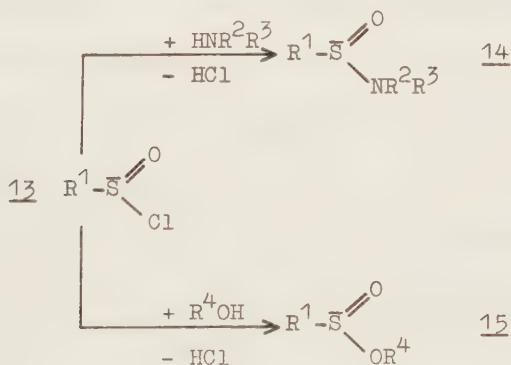


Tabelle 1a IR-Daten (S=O-Banden) von 14 a-p.

<u>14</u>	R^1	R^2	R^3	$\tilde{\nu}_{S=O} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
a	C_6H_5	H	H	1015
b	C_6H_5	H	CH_3	1050/1085
c	C_6H_5	H	C_2H_5	1068/1088
d	C_6H_5	H	$CH(CH_3)_2$	1057/1088
e	C_6H_5	H	$C(CH_3)_3$	1051/1083
f	C_6H_5	CH_3	CH_3	1055/1087
g	C_6H_5	C_2H_5	C_2H_5	1058/1088
h	C_6H_5	$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$	1052/1082
i	$p-CH_3-C_6H_4$	H	H	1050/1085
j	$p-CH_3-C_6H_4$	H	CH_3	1050/1085
k	$p-CH_3-C_6H_4$	H	C_2H_5	1060/1088
l	$p-CH_3-C_6H_4$	H	$CH(CH_3)_2$	1055/1088
m	$p-CH_3-C_6H_4$	H	$C(CH_3)_3$	1050/1085
n	$p-CH_3-C_6H_4$	CH_3	CH_3	1060/1080
o	$p-CH_3-C_6H_4$	C_2H_5	C_2H_5	1060/1080
p	$p-CH_3-C_6H_4$	$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$	1030

Tabelle 1b ^1H -NMR-Daten (CDCl_3 , δ -Werte) von 14a-p.

a	7.63(5H)m, +.58(2H)s
b	7.67(5H)m, 5.43(1H)q, 2.58(3H)d
c	7.67(5H)m, -.97(1H)t, 3.03(2H)m, 1.15(3H)t
d	7.57(5H)m, 4.57(1H)d, 3.57(1H)oct, 1.30(3H)d, 1.13(3H)d
e	7.51(5H)m, 4.01(1H)s, 1.41(9H)s
f	7.58(5H)m, 2.70(6H)s
g	7.57(5H)m, 3.20(4H)q, 1.13(6H)t
h	7.63(5H)m, 3.60(2H)sept, 1.60(6H)d, 1.15(6H)d
i	7.55(4H)m, 4.73(2H)s, 2.45(3H)s
j	7.48(4H)m, 5.17(1H)q, 2.57(3H)d, 2.43(3H)s
k	7.43(4H)m, 5.18(1H)t, 3.05(2H)m, 2.37(3H)s, 1.15(3H)t
l	7.45(4H)m, 4.40(1H)d, 3.52(1H)oct, 2.40(3H)s, 1.30(3H)d 1.10(3H)d
m	7.40(4H)m, 3.97(1H)s, 2.40(3H)s, 1.43(9H)s
n	7.40(4H)m, 2.74(6H)s, 2.27(3H)s
o	7.42(4H)m, 3.15(4H)q, 2.47(3H)s, 1.13(6H)t
p	7.40(4H)m, 3.60(2H)sept, 2.42(3H)s, 1.45(6H)d, 1.15(6H)d

Tabelle 2 IR-Daten (S=O-Bande) und ^1H -NMR-Daten (CDCl_3 , δ -Werte) von 15.

<u>15</u>	R^1	R^4	$\tilde{\nu}_{\text{S=O}}$ (cm^{-1})	^1H -NMR-Daten
a	C_6H_5	CH_3	1130	7.67(5H)m, 3.47(3H)s
b	C_6H_5	C_2H_5	1130	7.72(5H)m, 4.00(2H)m 1.30(3H)t
c	p- CH_3 - C_6H_4	CH_3	1130	7.50(4H)m, 3.45(3H)s 2.42(3H)s
d	p- CH_3 - C_6H_4	C_2H_5	1130	7.47(4H)m, 3.93(2H)m 2.47(3H)s, 1.30(3H)t

1.1.1 Infrarotspektren der Sulfinssäurederivate 14 und 15 (s. Tabelle.1a und 2).

Die Aussage von Mori und Ueda⁹, daß die p-Toluolsulfinamide 14i-p im Bereich von $1050\text{--}1090\text{cm}^{-1}$ nur eine einzige starke Absorptionsbande der S=O-Doppelbindung, die Benzolsulfinamide 14a-h dagegen zwei starke Absorptionsbanden im selben Bereich besitzen, kann nicht bestätigt werden. Auch die p-Toluolsulfinamide 14i-p haben nämlich zwei starke Absorptionsbanden zwischen 1050 und 1090cm^{-1} (14p ist die einzige Ausnahme).

Dies wird bestätigt durch eine Arbeit von Tanaka¹⁰, in der ebenfalls von zwei starken Absorptionsbanden im selben Bereich für die p-Toluolsulfinamide 14 berichtet wird. Die entsprechende Absorptionsbande der S=O-Doppelbindung für die Sulfinester 15 erscheint um 1130cm^{-1} (s. Tab. 2). Bei den Carbonsäurederivaten liegt die Absorptionsbande der C=O-Doppelbindung bei den Estern um etwa 100cm^{-1} höher als bei den Amiden¹¹. Der gleiche Effekt findet sich auch bei den Sulfin-säurederivaten mit einem Unterschied von etwa 60cm^{-1} zwischen den Sulfinsäureestern 15 und den Sulfinsäure-amiden 14.

1.2 Alkoxyaminosulfoniumtetrafluoroborate

1.2.1 Umsetzung der Sulfinamide 14 mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat (16).

Bei der Umsetzung der Sulfinamide 14 mit Methyljodid oder Dimethylsulfat bei -20°C , Raumtemperatur oder 50°C konnte keine Reaktion nachgewiesen werden. Dagegen reagiert 14 mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat (16) schon bei Raumtemperatur in Methylenchloridlösung. Im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches erscheinen statt der Protonensignale von 14 bei niedrigerem Feld nach etwa 20 Minuten neue Signale. Die Signale der Ethylgruppe von 16 verschwinden, gleichzeitig sieht man bei höherem Feld neue Ethylgruppensignale und die Signale der Ethylgruppe des bei der Reaktion entstehenden Diethylethers. Löst man 14g in trockenem Methylenchlorid und versetzt die Lösung mit 16, so erhält man nach einem Tag bei Raumtemperatur durch Ausfällen mit Ether (s. Experimenteller Teil) farblose Kristalle mit den nachfolgenden Daten (s. Tabelle 3).

Tabelle 3 Daten des Alkylierungsproduktes der Umsetzung von 14g mit 16.

^1H -NMR (CDCl_3 , δ -Werte): 7.92(5H)m, 4.73(2H)q, 3.50(4H)q
1.63(3H)t, 1.35(6H)t $J = 7 \text{ Hz}$

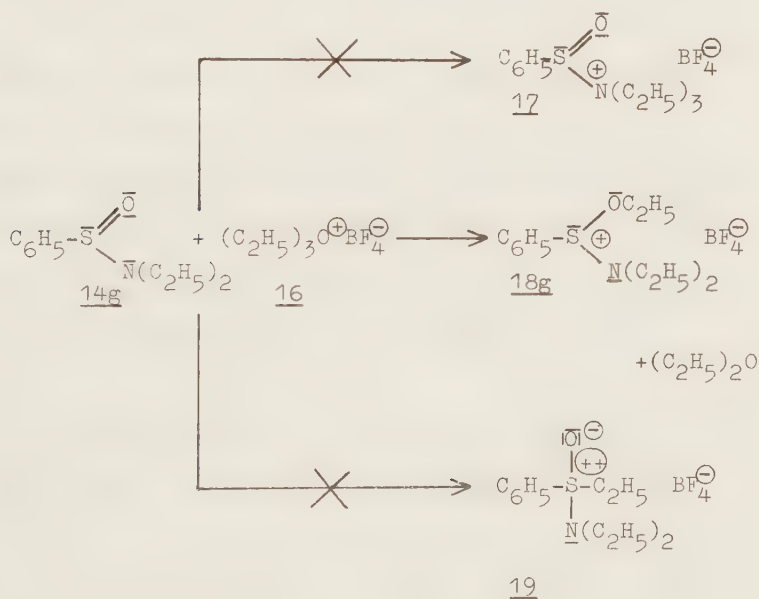
IR (Öl): 685, 755, 770, 980-1190, 1390, 1450, 2900

Schmp.: $19-20^{\circ}\text{C}$

1.2.2 Strukturnachweis des Alkylierungsproduktes der Umsetzung von 14g mit 16.

Nachfolgend soll gezeigt werden, daß dem isolierten Produkt die Struktur 18g zukommt.

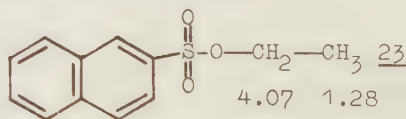
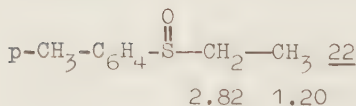
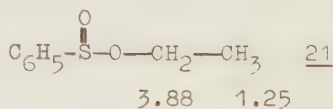
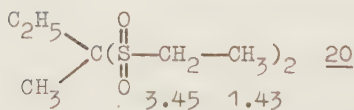
Wie bereits in der Einleitung erwähnt, haben die Sulfinamide 14 drei potentielle nucleophile Zentren. Dies gibt für den Angriff von 16 auf 14g die drei möglichen Alkylierungsprodukte 17, 18g oder 19.



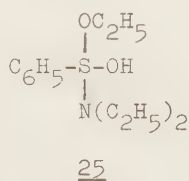
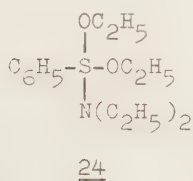
Das am Stickstoff alkylierte Produkt 17 konnte durch ^1H -NMR-Spektroskopie ausgeschlossen werden: 17 sollte nur jeweils ein Signal für die Methylenprotonen und ein Signal für die Methylprotonen der drei Ethylgruppen zeigen. Man erhält jedoch Signale für zwei verschiedene Ethylgruppen (s. Tabelle 3). Die Integration ergibt ein Verhältnis von 2:1. Als Strukturmöglichkeiten für das Alkylierungsprodukt bleiben somit 18g und 19 übrig. Im ^1H -NMR-Spektrum liegen die Signale von Ethylgruppen, die an Sauerstoffatome gebunden sind, allgemein bei tieferen Feld als die Signale für an Schwefelatome gebundene Ethylgruppen (s. Tabelle 4). Die bei 18g gefundenen chemischen Verschiebungen der einzelnen Ethylgruppe liegen bei noch höheren Werten als bei 21 und 23, was auf eine Alkylierung am Sauerstoffatom hinweist.

Tabelle 4

Vergleich der chemischen Verschiebung in den ^1H -NMR-Spektren von Ethylgruppen (CDCl_3 , δ -Wert)



Die Umsetzung des Alkylierungsproduktes 18g mit Natriumethylat oder Natriumhydroxid sollte einen chemischen Konstitutionsnachweis erbringen. Dies sollte zu den Produkten 24 oder 25 führen. Wie in Kapitel 1.6 aufgeführt, erhält man aber nicht 24 oder 25, sondern das Ausgangssulfinamid 14g.



Schließlich konnte die Struktur von 18g anhand der verschiedenen Daten (s. Tabelle 5) von 18g und der analog Johnson und Janiga¹² aus Ethylsulfoximin (26) und 16 hergestellten Verbindung 19 nachgewiesen werden.

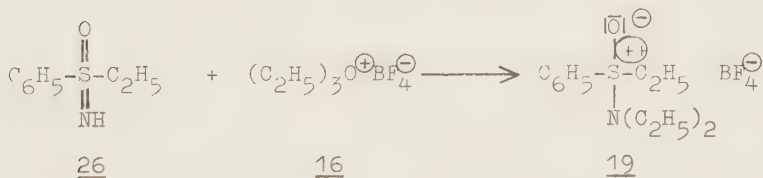


Tabelle 5 Datenvergleich von 18g und 19.

Intensive Ab-
sorptionsbd.
im IR (KBr)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta\text{-Werte})$

<u>18g</u>	<u>19</u>	<u>18g</u> (s. Abb.1)	<u>19</u> (s. Abb.2)
685	710	a 7.92 (5H)m	f 8.05 (5H)m
755	735	b 4.73 (2H)q	g 4.38 (1H)q
770	795	c 3.50 (4H)q	h 4.30 (1H)q
	945	d 1.63 (3H)t	i 3.60 (4H)q
980-	990-	e 1.35 (6H)t	j 1.37 (9H)t
1190	1190	$\underline{J} = 7.4 \text{ Hz}$	$\underline{J} = 7.0 \text{ Hz}$
1390	1225	Schmp. (°C)	
1450	1445		
2900	2910		
		<u>18g</u>	<u>19</u>
		19-20	45-47

Damit bleibt für das isolierte Salz nur Struktur 18g
übrig.

Abb. 1 ^1H -NMR-Spektrum von 18g (CDCl_3 , δ -Werte)

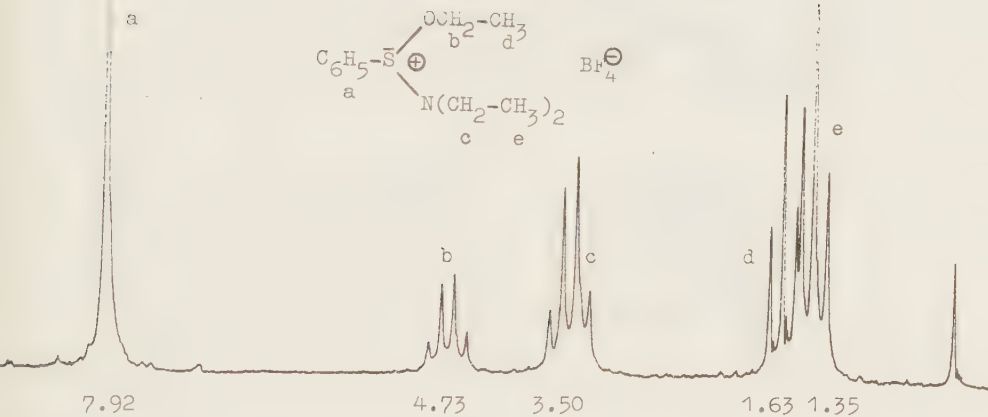
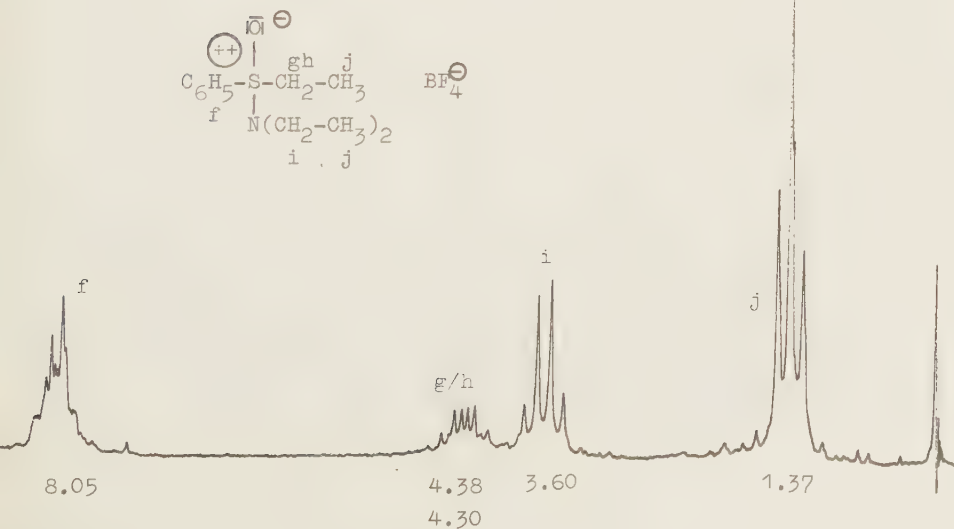
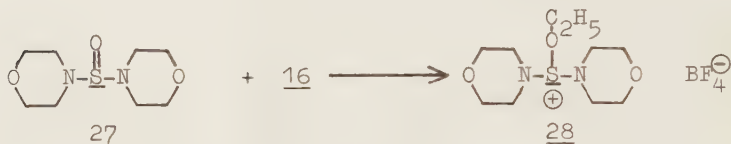


Abb. 2 ^1H -NMR-Spektrum von 19 (CDCl_3 , δ -Werte)



Der Angriff von 16 auf das Sauerstoffatom von 14 hat eine Parallele in der von Minato et al.¹³ 1976 (zeitlich nach den Untersuchungen dieser Arbeit) durchgeführten Alkylierung von Dimorpholinosulfoxid (27) mit 16 zu 28.

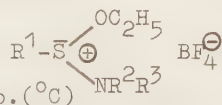


1.2.3 Allgemeine Synthese der Alkoxyaminosulfonium-tetrafluoroborate 18.

Nach der Strukturaufklärung von 18g wurden aus den Sulfinamiden 14 durch Umsetzung mit 16 die in Tabelle 6 aufgeführten Alkoxyaminosulfoniumsalze 18 hergestellt. Die Alkylierungen von 14 wurden in trockenem Methylenchlorid bei -20°C oder bei Raumtemperatur durchgeführt (s. Experimenteller Teil). Nach erfolgter Reaktion (etwa 1 Tag) wird das Lösungsmittel abdestilliert, das Produkt mit trockenem Ether ausgefällt und gewaschen. Mit Ausnahme von 18h,m und p, die sofort kristallin anfallen, erhält man die restlichen Salze zunächst als Öle.

Durch Auflösen der Öle in Tetrahydrofuran und mehrtägigen Stehen bei -20°C gelingt es einige davon als farblose Kristalle zu erhalten (s. Tabelle 6a). Die Haltbarkeit erstreckt sich nach augenblicklicher Erfahrung über mehrere Jahre.

Tabelle 6a Schmelzpunkte der Alkoxyaminosulfonium-tetrafluoroborate 18a-p.



18	R ¹	R ²	R ³	Schmp. (°C)
a	C ₆ H ₅	H	H	Öl
b	C ₆ H ₅	H	CH ₃	Öl
c	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	Öl
d	C ₆ H ₅	H	CH(CH ₃) ₂	18-19
e	C ₆ H ₅	H	C(CH ₃) ₃	22-23
f	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	18-19
g	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	19-20
h	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	139-141
i	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	Öl
j	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	CH ₃	48-49
k	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	C ₂ H ₅	25-27
l	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	CH(CH ₃) ₂	43-45
m	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	C(CH ₃) ₃	86-88
n	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	35-37
o	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	28-30
p	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	120-122

Tabelle 6b ^1H -NMR-Daten (CDCl_3 , δ -Werte) von 18.

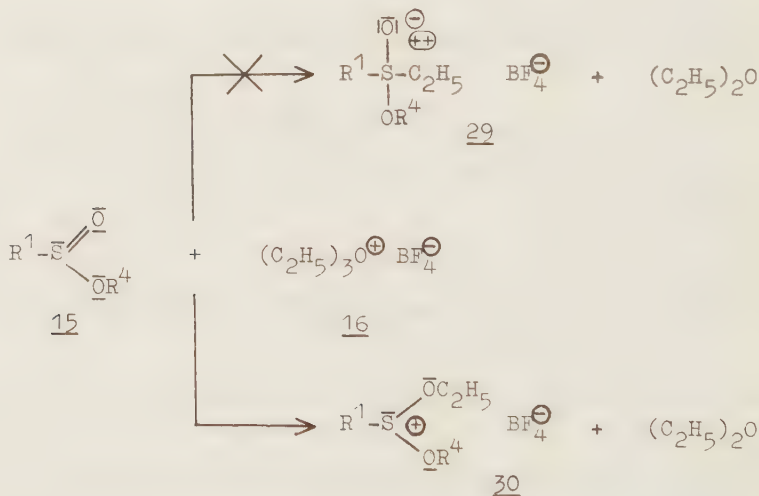
a	7.63(5H)m, 7.08(2H)s, 4.40(2H)q, 1.35(3H)t, $\underline{J}=7\text{Hz}$
b	7.78(5H)m, 4.67(2H)q, 2.75(3H)s, 1.57(3H)t, $\underline{J}=7\text{Hz}$
c	7.80(5H)m, 7.34(1H)t, 4.64(2H)q, 1.43(3H)t, $\underline{J}=7\text{Hz}$ und ein ABX_3 -Spinsystem 3.20(H_A), 3.12(H_B), 1.27(3 H_X), $\underline{J}_\text{AX}=\underline{J}_\text{BX}=7\text{Hz}$
d	7.90(5H)m, 7.47(1H)d, 4.62(2H)q, 1.57(3H)t, $\underline{J}=7\text{Hz}$ und ein AX_3Y_3 -Spinsystem 3.60(H_A), 1.38(3 H_X), 1.23(3 H_Y), $\underline{J}_\text{AX}=\underline{J}_\text{AY}=7\text{Hz}$
e	7.80(5H)m, 7.56(1H)s, 4.18(2H)q, 1.56(9H)s, 1.38(3H)t, $\underline{J}=7\text{Hz}$
f	7.83(5H)m, 4.70(2H)q, 3.20(6H)s, 1.60(3H)t, $\underline{J}=7\text{Hz}$
g	7.92(5H)m, 4.73(2H)q, 3.50(4H)q, 1.63(3H)t, 1.35(6H)t, $\underline{J}=7\text{Hz}$
h	7.86(5H)m, ABX_3 -System 4.70(H_A), 4.65(H_B), 1.53(3 H_X) $\underline{J}_\text{AX}=\underline{J}_\text{BX}=8\text{Hz}$ und ein AX_3Y_3 -System 3.92(2 H_A), 1.53(6 H_X), 1.32(6 H_Y), $\underline{J}_\text{AX}=\underline{J}_\text{AY}=6\text{Hz}$
i	7.58(4H)m, 7.03(2H)s, 4.40(2H)q, 2.43(3H)s, 1.40(3H)t, $\underline{J}=7\text{Hz}$
j	7.60(4H)m, 4.65(2H)q, 2.75(3H)s, 2.48(3H)s, 1.55(3H)t, $\underline{J}=7\text{Hz}$
k	7.73(4H)m, 7.43(1H)s, 4.64(2H)q, 2.50(3H)s, 1.57(3H)t, $\underline{J}=7\text{Hz}$ und ein ABX_3 -System 3.22(H_A), 3.17(H_B), 1.27(3 H_X), $\underline{J}_\text{AX}=\underline{J}_\text{AY}=7\text{Hz}$

Fortsetzung von Tabelle 1

- l 7.70(4H)m, 7.37(1H)d, 4.60(2H)q, 2.53(3H)s, 1.55(3H)t,
 $\underline{J}=7\text{Hz}$ und ein AX_3Y_3 -System 3.60(H_A), 1.38(3 H_X),
 1.23(3 H_Y), $\underline{J}_{\text{AX}}=\underline{J}_{\text{AY}}=7.2\text{Hz}$
- n 7.63(4H)m, 7.34(1H)s, 2.47(3H)s, 1.57(9H)s und ein
 ABX_3 -System 4.35(H_A), 4.00(H_B), 1.39(3 H_X),
 $\underline{J}_{\text{AX}}=\underline{J}_{\text{BX}}=7\text{Hz}$
- o 7.75(4H)m, 4.75(2H)q, 3.20(6H)s, 2.52(3H)s, 1.63(3H)t,
 $\underline{J}=7\text{Hz}$
- p 7.63(4H)m, 4.67(2H)q, 3.57(4H)q, 2.50(3H)s, 1.60(3H)t,
 1.30(3H)t, $\underline{J}=7\text{Hz}$
- p 7.63(4H)m, 4.62(2H)q, 2.50(3H)s, 1.60(3H)t, $\underline{J}=7\text{Hz}$
 und ein AX_3Y_3 -System 3.92(2 H_A), 1.47(6 H_X), 1.27(6 H_Y),
 $\underline{J}_{\text{AX}}=\underline{J}_{\text{AY}}=6.50\text{Hz}$

1.3 Synthese der Dialkoxysulfoniumtetrafluoroborate 30 und deren Strukturnachweis.

Ebenso wie die Sulfinamide 14, sollten sich auch die Sulfinester 15 mit 16 alkylieren lassen. Bei der Umsetzung von 15 mit 16 (die im Unterschied zur Alkylierung der Sulfinamide 14 nur bei Raumtemperatur und nicht bei -20°C erfolgt) wurden Salze isoliert, für die als Strukturmöglichkeiten 29 und 30 in Betracht kommen.



Die Struktur 30 konnte, wie im folgenden gezeigt, durch ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Aus den Konformationen 1-3 und 4-6 in Abbildung 3, ist zu sehen, daß die Ethylgruppen I und II von 30b und 30d jeweils

ein ABX_3 -Spinsystem bilden. Vergleicht man die Konformationen 1-3 mit den Konformationen 4-6, so erkennt man, daß die chemische Umgebung für die Ethylgruppen I und II identisch ist und sie daher ein $(ABX_3)_2$ -Spinsystem bilden. Die 1H -NMR-Spektren von 30b und 30d entsprechen diesem Typ (s. Tabelle 7 und die Abbildungen 4 und 5).

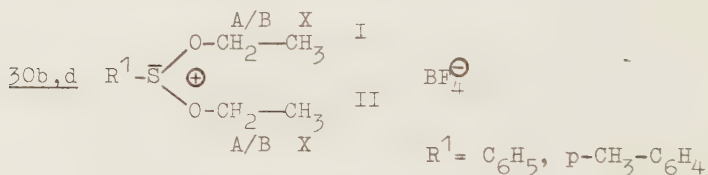
Tabelle 7 Schmelzpunkte und 1H -NMR-Daten von 30.

<u>30</u>	R^1	R^4	Schmp. (°C)	1H -NMR ($CDCl_3$, δ -Werte)
a	C_6H_5	CH_3	01	7.93(5H)m, 4.33(3H)s und ein ABX_3 -System 4.70($H_A H_B$)m, 1.60($3H_X$), $J_{AX}=J_{BX}=7Hz$
b	C_6H_5	C_2H_5	01	7.97(5H)m und ein $(ABX_3)_2$ -Spinsystem 4.70($2H_A 2H_B$), 1.60($6H_X$), $J_{AX}=J_{BX}=7Hz$
c	p- CH_3 - C_6H_4	CH_3	25-26	7.78(4H)m, 2.57(3H)s, 4.33(3H)s und ein ABX_3 -Spinsystem 4.87($H_A H_B$), 1.62($3H_X$), 1.60($3H_X$) $J_{AX}=7Hz$, $J_{BX}=6Hz$
d	p- CH_3 - C_6H_4	C_2H_5	28-30	7.83(4H)m, 2.57(3H)s und ein $(ABX_3)_2$ -Spinsystem 3.93($2H_A$), 3.76($2H_B$), 1.63($6H_X$), $J_{AB}=-10Hz$, $J_{AX}=J_{BX}=7.3Hz$

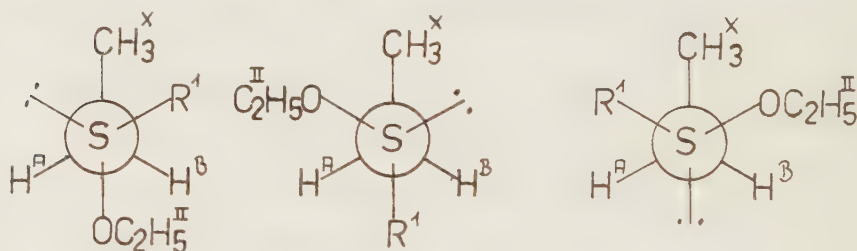
Das Spektrum wurde mit dem Computerprogramm "LAME" simuliert, die angegebenen Werte entsprechen den aus der Iteration erhaltenen Endwerten.

Abbildung 3

Konformationen 1-6 von 3Ob,d. Erläuterungen siehe oben.



Konformationen 1-3: Ethylgruppe I



Konformationen 4-6: Ethylgruppe II

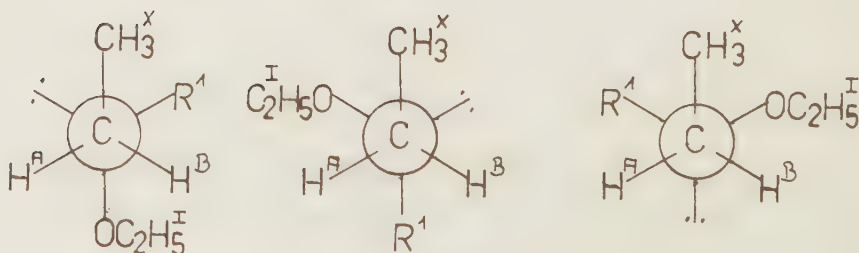


Abb. 4

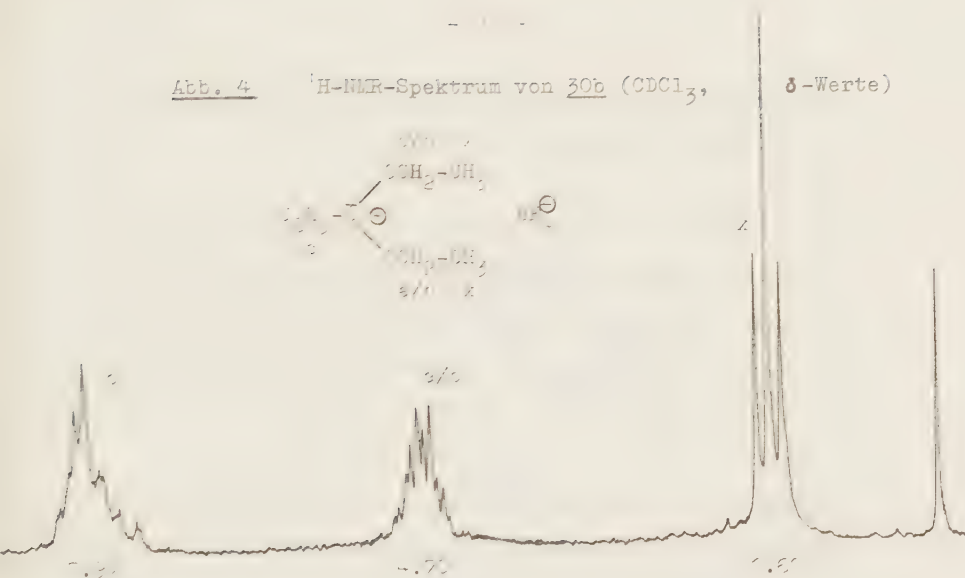
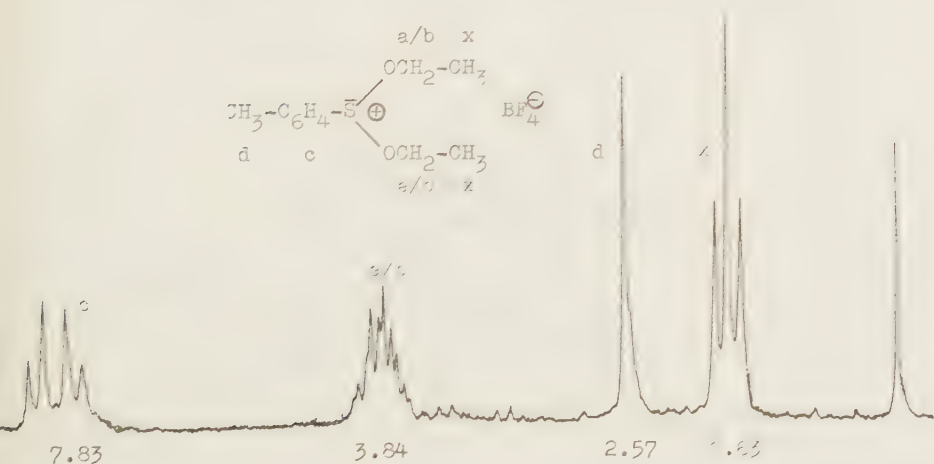
 ^1H -NMR-Spektrum von 30b (CDCl_3 , δ -Werte)

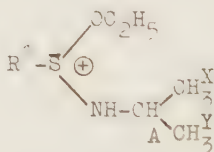
Abb. 5

 ^1H -NMR-Spektrum von 30d (CDCl_3 , δ -Werte)

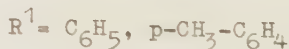
1.4 Räumliche Struktur der Sulfoniumtetrafluoroborate 18 und 30.

Daß das Schwefelatom in den Sulfoniumsalzen 18 und 30, wie in den Sulfinssäurederivaten¹⁴ 14 und 15, eine pyramidale Anordnung der drei Liganden haben muß, zeigt sich in den ¹H-NMR-Spektren derjenigen Salze, die diastereotope Gruppen tragen (s. Abbildung 6).

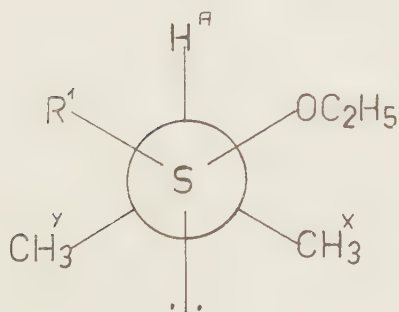
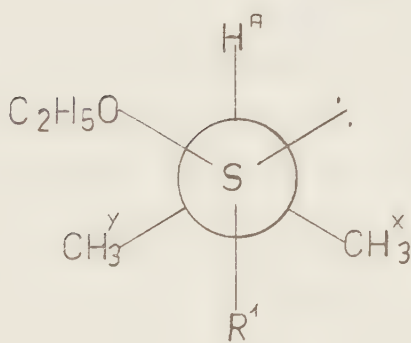
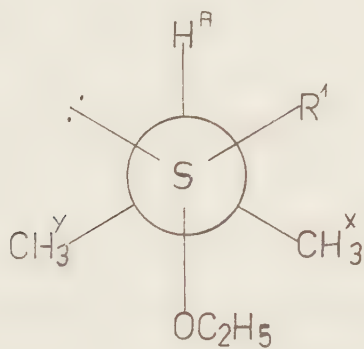
Abbildung 6 Die Diastereotopie ist für 18e,1 an drei Konformationen aufgezeigt, bei denen ersichtlich ist, daß die Symmetrie der Isopropylgruppe durch die Bindung an das asymmetrische Schwefelatom aufgehoben ist. Damit sind deren Methylgruppen (X,Y) nicht mehr chemisch äquivalent, d.h. ihre Signale erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum bei verschiedenen Feld.



18e,1

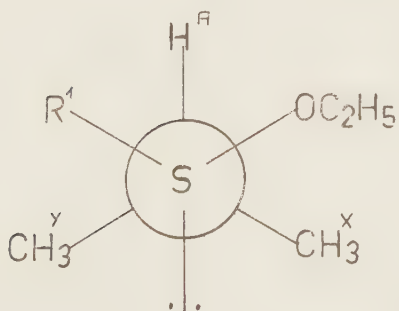
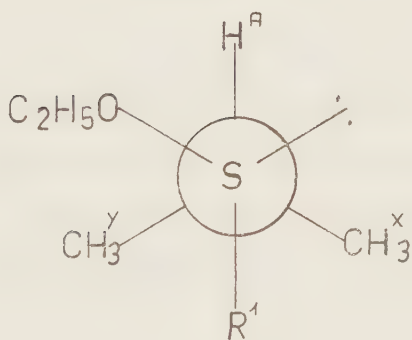
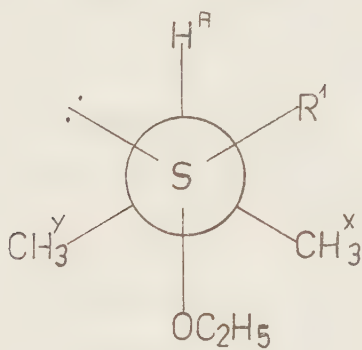


Fortsetzung der Abbildung 6



Entsprechend erscheinen die Signale der Isopropylgruppen von 18d, 18h (s. Abbildung 7), 18l (s. Abbildung 8) und 18p als AX_3Y_3 -Spinsystem mit der relativen chemischen Verschiebung im X_3Y_3 -Teil von 0.14-0.20ppm. Während sich im ^{13}C -Spektrum der Ausgangssulfinamide 14h und 14p die beiden Signale der Kohlenstoffatome der beiden diastereotopen Methylgruppen bei 14h um 0.14ppm und bei 14p nicht unterscheiden, ist bei den aus 14h,p hergestellten Sulfoniumsalzen 18h,p die chemische Verschiebung der beiden Kohlenstoffatome im ^{13}C -Spektrum wesentlich größer. Sie beträgt bei 18h 1.37ppm und bei 18p 0.50ppm. Weiter erscheinen in den 1H -NMR-Spektren die Signale der Ethylgruppen von 18c, 18h (s. Abbildung 7), 18k,m und der Ethylgruppen von 30a-d als ABX_3 -Spinsystem mit einer relativen chemischen Verschiebung im AB-Teil von 0.02 -0.04ppm. Bei 18g und 18o ist keine relative chemische Verschiebung im AB-Teil zu erkennen.

Fortsetzung der Abbildung 6



Entsprechend erscheinen die Signale der Isopropylgruppen von 18d, 18h (s. Abbildung 7), 18l (s. Abbildung 8) und 18p als AX_3Y_3 -Spinsystem mit der relativen chemischen Verschiebung im X_3Y_3 -Teil von 0.14-0.20ppm. Während sich im ^{13}C -Spektrum der Ausgangssulfinamide 14h und 14p die beiden Signale der Kohlenstoffatome der beiden diastereotopen Methylgruppen bei 14h um 0.14ppm und bei 14p nicht unterscheiden, ist bei den aus 14h,p hergestellten Sulfoniumsalzen 18h,p die chemische Verschiebung der beiden Kohlenstoffatome im ^{13}C -Spektrum wesentlich größer. Sie beträgt bei 18h 1.37ppm und bei 18p 0.50ppm. Weiter erscheinen in den 1H -NMR-Spektren die Signale der Ethylgruppen von 18c, 18h (s. Abbildung 7), 18k,m und der Ethylgruppen von 30a-d als ABX_3 -Spinsystem mit einer relativen chemischen Verschiebung im AB-Teil von 0.02 -0.04ppm. Bei 18g und 18o ist keine relative chemische Verschiebung im AB-Teil zu erkennen.

Abb. 7 ^1H -NMR-Spektrum von 18h (CDCl_3 , δ -Werte)

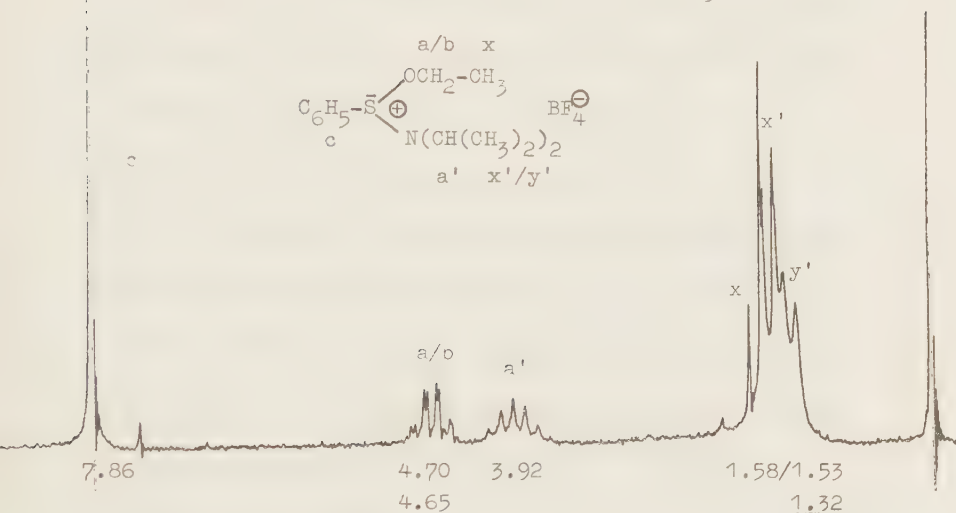
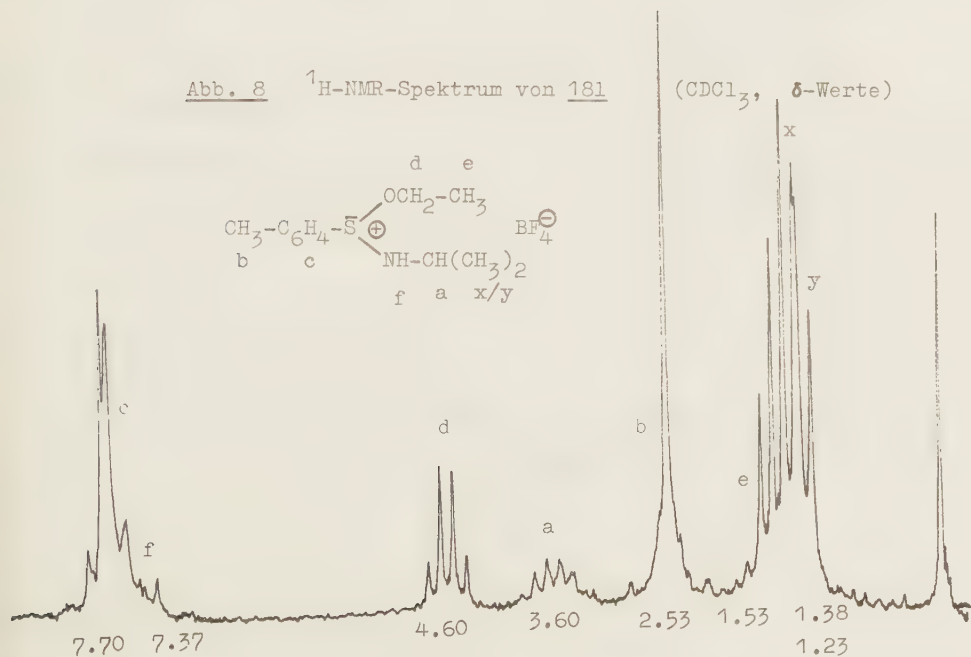


Abb. 8 ^1H -NMR-Spektrum von 18l

(CDCl_3 , δ -Werte)



1.5 Eigenschaften der Sulfoniumsalze 18 und 30.

Die Salze 18 und 30 sind nicht hydrolyseempfindlich. Dies ergibt sich zum einem daraus, daß die des öfteren auftretenden Kristallbreie durch Abpressen auf einer Tonplatte gereinigt werden können. Zum anderem reagieren diese Salze auch bei mehrtägigem Rühren nicht mit Wasser und sind durch Trocknen wieder voll zurückzugewinnen. Der Versuch, die Verbindung 18g durch Erhitzen zur Verbindung 19 zu isomerisieren oder 19 zu 18g zu isomerisieren, brachte keinen Erfolg: 18g und 19 wurden mehrere Tage lang auf 70-170°C erwärmt und zwischenzeitlich IR-Spektren der beiden Verbindungen 18g und 19 gemessen. Während sich die Verbindungen immer dunkler färbten, zeigten die IR-Spektren im Vergleich zu den Ausgangsspektren von 18g und 19 keinerlei Veränderung auf. Die erfreuliche Stabilität der Sulfoniumsalze 18 und 30 ist jedoch zugleich mit dem Nachteil einer geringen Reaktivität verbunden, wie nachfolgend beschrieben wird.

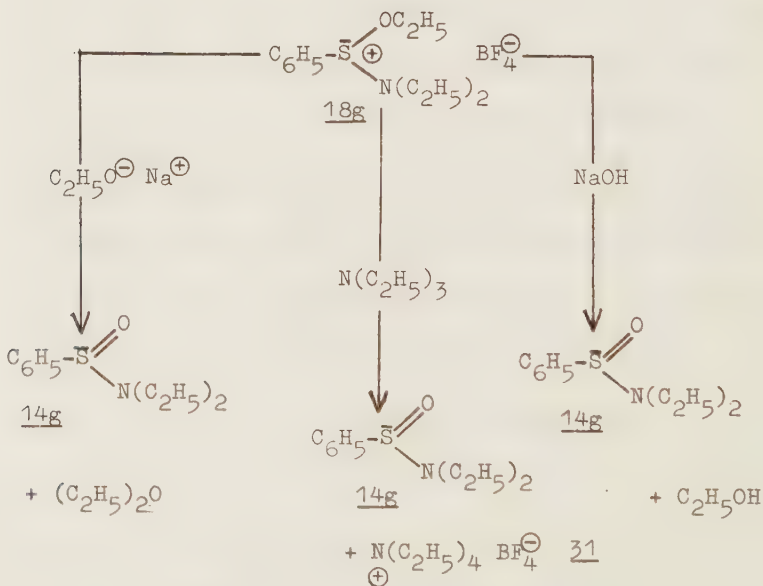
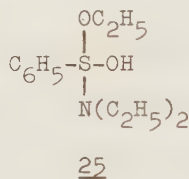
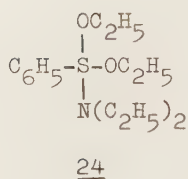
1.6 Reaktionen der Alkoxyaminosulfoniumsalze 18
und der Dialkoxysulfoniumsalze 30.

1.6.1 Reaktion mit Natriumethylat, Natriumhydroxid
und Triethylamin.

Die von Meerwein¹ hergestellten Carbeniumsalze 2 addieren Nucleophile zu den Orthocarbonsäurederivaten 3. Wie bereits in 1.2.2 kurz erwähnt, ergibt die Umsetzung von 18g mit Natriumethylat oder Natriumhydroxid nicht die Verbindungen 24 und 25. Man erhält stattdessen bei der Umsetzung in praktisch quantitativer Ausbeute das Sulfinamid 14g, sowie Diethylether oder Ethanol. Gibt man Triethylamin zu 18g, dann bekommt man ebenfalls 14g und 31 (s. Schema I). Die zur Kontrolle unternommenen Umsetzungen von 18f,o mit Natriumethylat, Natriumhydroxid oder Triethylamin ergaben analoge Ergebnisse. Das bedeutet, daß die Sulfoniumsalze 18 und 30 (30 gibt analoge Reaktionen) hier nur alkylierend wirken. Diese Eigenschaft zeigt sich bereits beim Umkristallisieren der Sulfoniumsalze aus Tetrahydrofuran. Dabei erhält man gelegentlich eine zähe farblose Substanz, die sich als das Fluoroborat des ethylierten Tetrahydrofurans entpuppt, wobei das jeweilige Ausgangssulfinsäurederivat 14 oder 15 in der restlichen Lösung verbleibt.

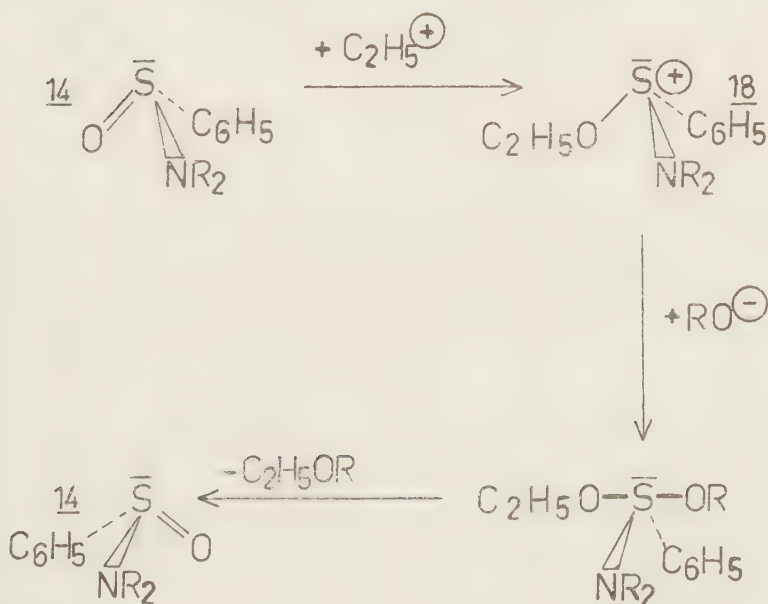
Trotz dieses Nachteils ist Tetrahydrofuran ein sehr gutes Lösungsmittel zum Umkristallisieren der Sulfoniumsalze 18 und 30.

Schema I Reaktion von 18g mit Natriumethylat, Natriumhydroxid oder Triethylamin.



Ob der nucleophile Angriff von Ethylat oder Hydroxid am Schwefelatom von 18 oder 30 erfolgt und damit zu einer Inversion der Konfiguration im Sulfinsäurederivat 14 oder 15 führt (s. Schema II), wie bei Alkoxy-sulfoniumtetrafluoroboraten¹⁵ nachgewiesen, wurde nicht untersucht.

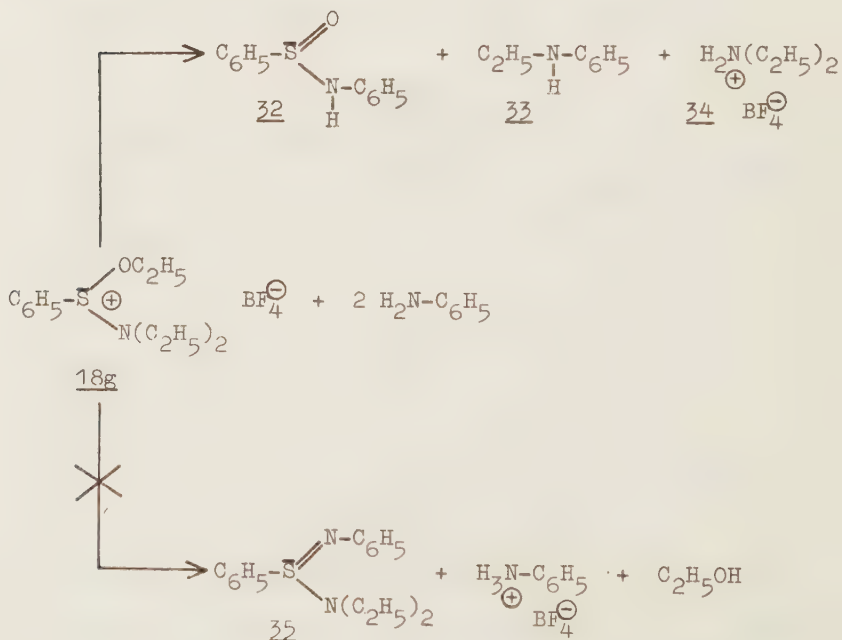
Schema II Mögliche Inversion am Schwefelatom von 14 bei der Reaktion von 18 mit Ethylat oder Hydroxid, die zu einer Entalkylierung von 18 zu 14 führt.



1.6.2 Reaktion mit Anilin.

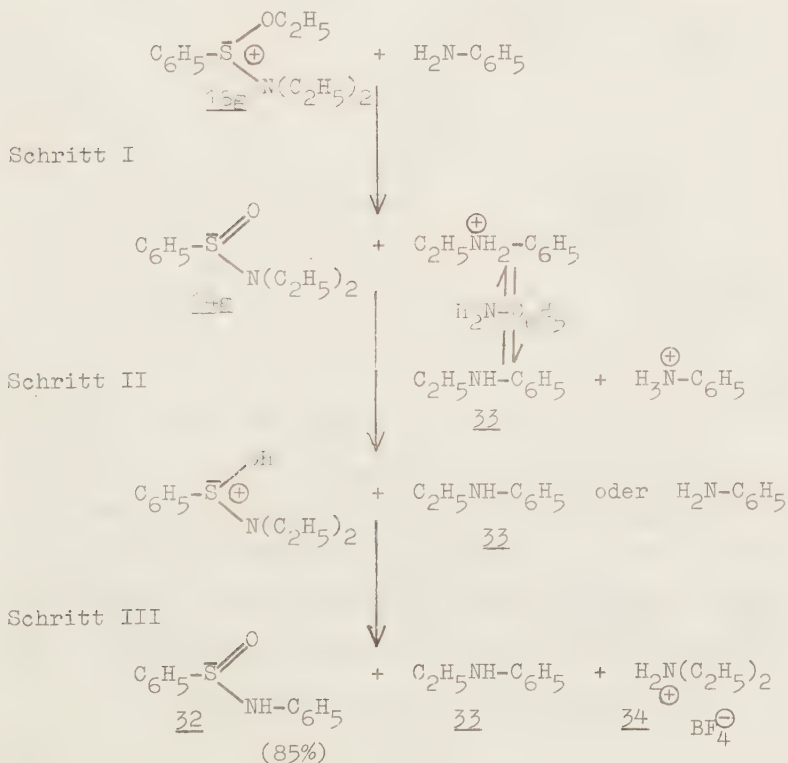
Setzt man 18g mit Anilin um, so erhält man nicht das Sulfinamidin 35, sondern fast quantitativ das Sulfinanilid 32, neben N-Ethylanilin (33) und dem Dialkylammoniumsalz 34 (s. Schema III).

Schema III Reaktion von 18g mit Anilin.

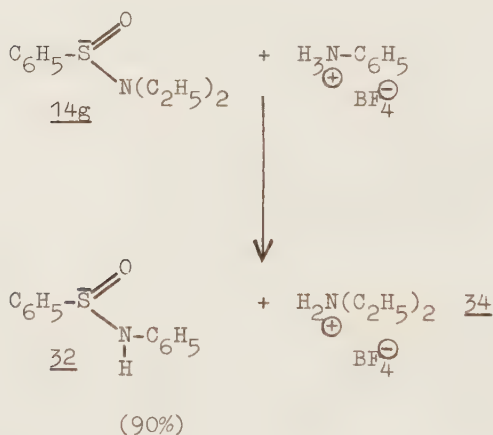


Die Produkte 32, 33 und 34 erklären sich durch eine säurekatalysierte Reaktion des bei der Reaktion entstehenden Sulfinamids 14g mit Anilin (s. Schema IV). Die zur Kontrolle des allgemeinen Reaktionsablaufes der Umsetzung von 18 mit Anilin unternommenen Umsetzungen von 18n,o mit Anilin und 18o mit p-Chloranilin ergaben analoge Ergebnisse.

Schema IV Ablauf der Reaktion von 18g mit Anilin.

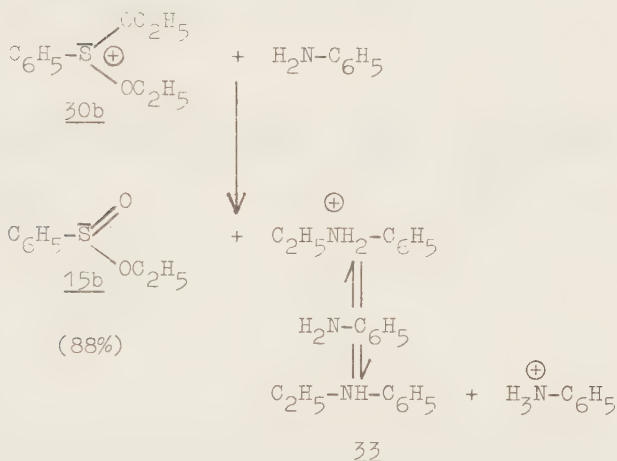


Wie in speziellen Versuchen nachgewiesen wurde, findet obige Reaktion ohne die Anwesenheit von Säure oder von Aniliniumtetrafluorborat bei Raumtemperatur nicht statt. Dagegen erhält man bei der Umsetzung von 14g mit Aniliniumtetrafluorborat das Sulfinanilid 32 in 90proz. Ausbeute (Schritt II nachvollzogen).



Gibt man 30b mit Anilin zusammen, dann ist die Reaktion mit dem Schritt I der analog verlaufenden Reaktion von 18 mit Anilin (s. Schema IV) beendet und man erhält den Ausgangssulfinssäureester 15b und 33 (s. Schema V).

Schema V Reaktion von 30b mit Anilin.

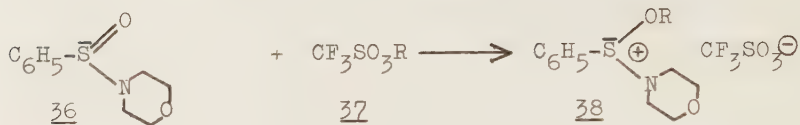


1.7 Weitere Synthesen von Sulfoniumsalzen.

Nach Abschluß der in Kapitel 1 beschriebenen Untersuchungen über die Alkoxyaminosulfoniumsalze 18 und die Dialkoxysulfoniumsalze 30 erschienen einige Veröffentlichungen über dieses Gebiet.

Minato et al.¹⁶ setzten 1976 das Sulfinamid 36 mit den Trifluorsulfonsäureestern 37 zu 38 um. Die in Kapitel 1.6 beschriebenen alkylierenden Eigenschaften der

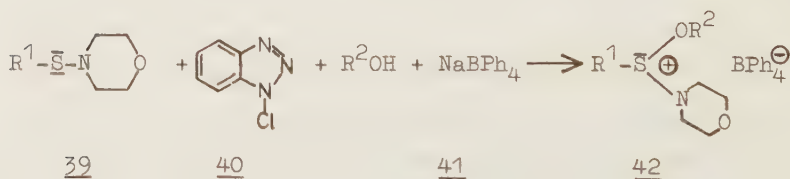
Alkoxyaminosulfoniumsalze werden von den Autoren bestätigt.



a R = CH₃

b R = C₂H₅

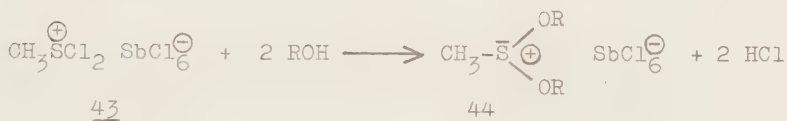
Auf gänzlich andere Weise stellten Kobayashi et al.¹⁷ 1978 die Alkoxyaminosulfoniumsalze 42 her. Sie erhielten aus den Sulfenamiden 39 mit 1-Chlorbenzotriazol (40), Alkohol und Natriumtetraphenylboranat (41) bei -80°C in Methylenchlorid die Salze 42.



R¹ = p-CH₃-C₆H₄, CH(CH₃)₂

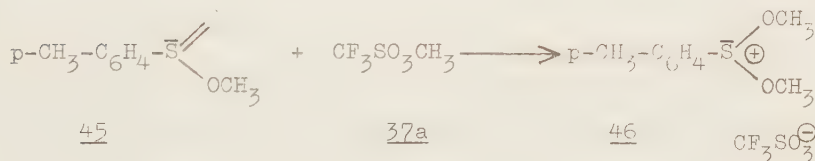
R² = p-CH₃-C₆H₄, CH₃

Warthmann und Schmidt¹⁸ setzten die Chlorsulfoniumsalze 43 mit Alkoholen zu den Sulfoniumsalzen 44 um.



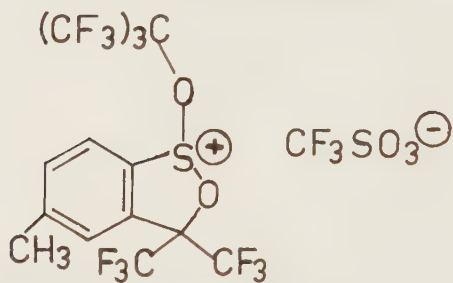
R = CH₃, C₂H₅

Durch ¹H-NMR-Spektroskopie wiesen Minato et al.¹⁶ das aus dem Sulfinester 45 mit 37a erhaltene Sulfoniumsalz 46 lediglich in Lösung nach.



Astrologes und Martin¹⁹ stellten das cyclische mit Trifluormethylgruppen stabilisierte Dialkoxysulfoniumsalz 47 her, wobei sie im Titel der Arbeit darauf hinweisen, daß es sich bei 47 um das erste stabile Dialkoxysulfo-

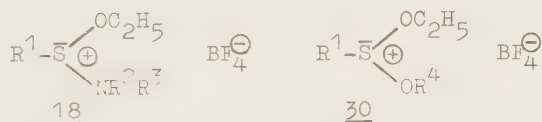
niumsalz handelt: "The First Isolation of a Dialkoxy-sulfonium Salt and the Mechanisms of Decomposition of such Salts".



2. Diaminosulfoniumsalze

2.1 Allgemeines

Nach der erfolgreichen Synthese der Alkoxyaminosulfoniumsalze 18 und der Dialkoxysulfoniumsalze 30

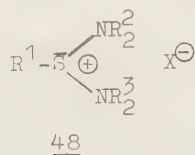


R^1 = Aryl

R^2, R^3 = H, Alkyl

R^4 = Alkyl

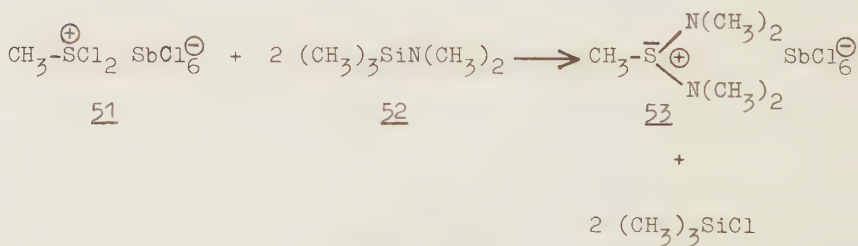
erschien es reizvoll, nun auch zu versuchen, ob es möglich ist, Diaminosulfoniumsalze mit der Struktur 48 herzustellen.



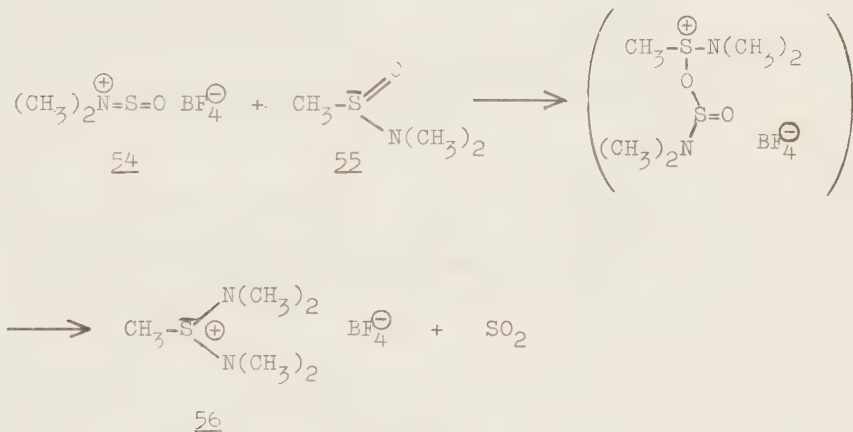
Zu Beginn unserer Untersuchungen war nur Folgendes bekannt: Richards und Tarbell²⁰ erhielten 1970 aus Dimorpholinosulfid (49) mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat (16) das Diaminosulfoniumsalz 50. Die Strukturzuordnung für 50 erfolgte mit Hilfe des ¹H-NMR-Spektrums.



Erst 1975 erfolgte eine zweite Veröffentlichung: Warthmann und Schmidt²¹ setzten die Methylchlorsulfoniumsalze 51 mit Dimethylaminotrimethylsilan (52) bei 0°C zu den Sulfoniumsalzen 53 um.

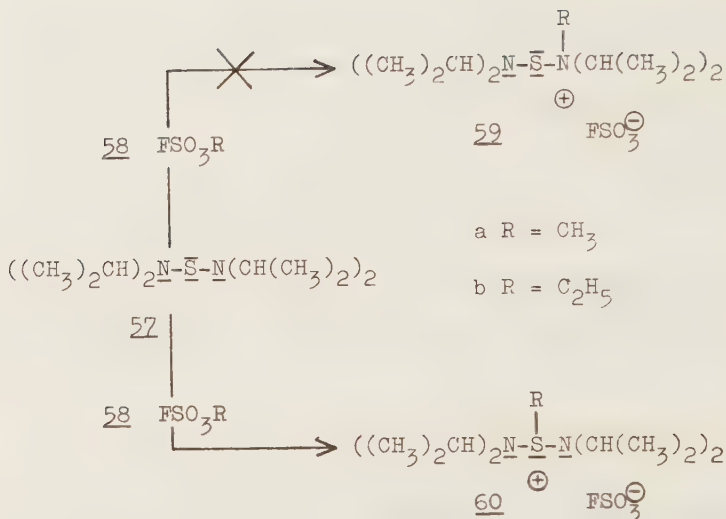


1978 erschien eine Arbeit von Kresze und Rössert²², in der sie über die Reaktion von 54 mit 55 zu dem Diamino-sulfoniumsalz 56 berichten.



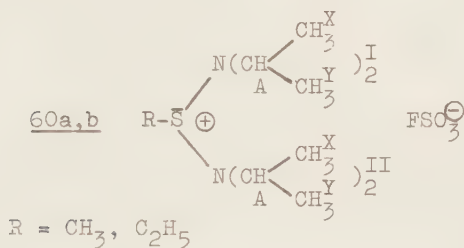
2.2 Umsetzung von Bis(diisopropylamino)sulfid (57) mit den Fluorsulfonsäureestern 58.

Setzt man das Diaminosulfid 57 mit den Fluorsulfonsäureestern 58 um, so erhält man ein Alkylierungsprodukt, das entweder die Struktur 59 oder die Struktur 60 besitzt.

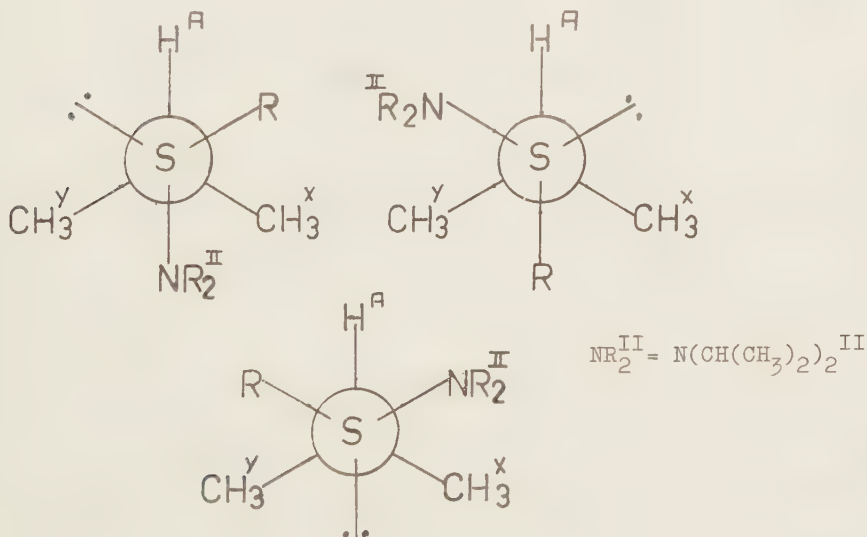


Die Struktur 60 kann aufgrund der ^1H -NMR-Spektren von 60a und 60b (s. Abbildungen 10 und 11) nachgewiesen werden: Das Auftreten von nur einem Septett-Signal für die Methinprotonen und von nur zwei Dublettensignalen für die diastereotopen Methylgruppen der Isopropylgruppen zeigt, daß ein $(\text{AX}_3\text{Y}_3)_2$ -Spinsystem vorliegt und damit die Struktur 60. Das Auftreten der Signale der Isopropylgruppen als $(\text{AX}_3\text{Y}_3)_2$ -Spinsystem mit einer relativen chemischen Verschiebung im X_3Y_3 -Teil von 0.07-0.08ppm, zeigt aber auch, daß die Liganden am Schwefelatom der Salze 60, ebenso wie bei den Salzen 18 und 30, pyramidale Anordnung haben.

Abbildung 9 Ein Vergleich der Konformationen 1-3 mit den Konformationen 4-6 von 60a,b, zeigt, daß die chemische Umgebung für die Isopropylgruppen I und II identisch ist und sie daher ein $(AX_3Y_3)_2$ -Spinsystem bilden. Die ^1H -NMR-Spektren entsprechen diesem Typ (s. Tabelle 8 und die Abbildungen 10 und 11).



Konformationen 1-3 : Isopropylgruppe I



Konformationen 4-6: Isopropylgruppe II

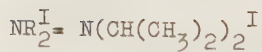
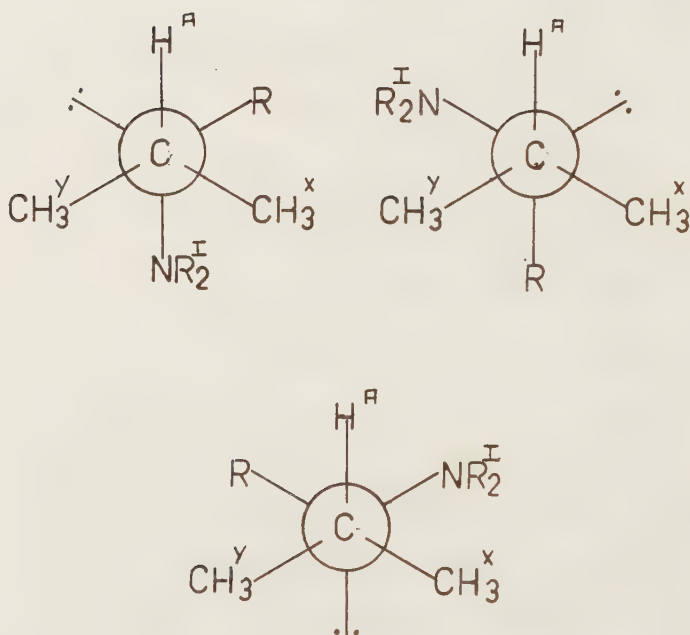
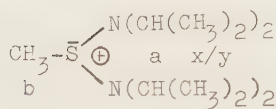


Abb. 10 ^1H -NMR-Spektrum
von 60a (CDCl_3 , δ -Werte)



a

b

x

y

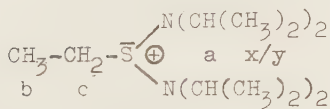
4.02

3.40

1.43

1.30

Abb. 11 ^1H -NMR-Spektrum
von 60b (CDCl_3 , δ -Werte)



a

c

x

y

b

4.06

3.92

1.44

1.43

1.30

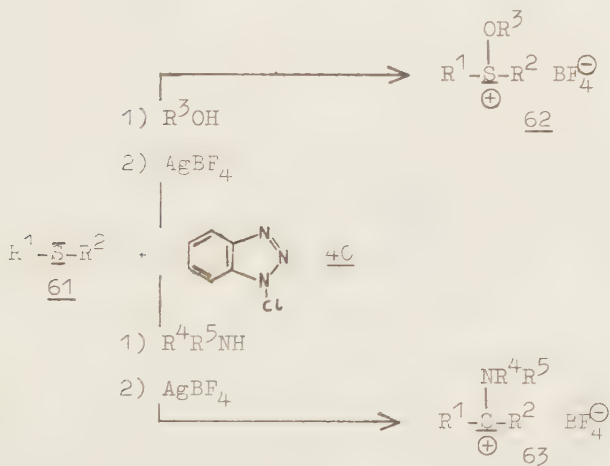
Die Synthese der Diaminosulfoniumfluorsulfonate 60 gelingt in sehr hohen Ausbeuten (s. Tabelle 8), wenn man bei 0°C das Diaminosulfid 57 zu den Fluorsulfonsäureestern 58, die in 30proz. Überschuß vorgelegt werden, sehr langsam zutropft. Nach eintägigem Stehenlassen bei +5°C wird die breiige Reaktionsmischung in Methylenchlorid aufgenommen und die dunkle Lösung solange mit Aktivkohle digeriert, bis das Sulfoniumsalz 60 mit Ether farblos ausfällt (s. Experimenteller Teil).

Tabelle 8 Schmelzpunkte, Syntheseausbeuten und
¹H-NMR-Daten von 60.

<u>60</u>	R	Schmp.(°C)	Ausb.(%)	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ-Werte)
a	CH ₃	196-198	88	3.40(3H)s und ein (AX ₃ Y ₃) ₂ - System mit 4.02(4H _A), 1.43(12H _X), 1.30(12H _Y), $\underline{J}_{AX}=\underline{J}_{AY}=6.4\text{Hz}$
b	C ₂ H ₅	199-200	74	3.92(2H)q, 1.43(3H)t, $\underline{J}=6.0\text{Hz}$ und ein (AX ₃ Y ₃) ₂ -System mit 4.06(4H _A), 1.43(12H _X), 1.33(12H _Y), $\underline{J}_{AX}=\underline{J}_{AY}=4.8\text{Hz}$

2.3 Umsetzung von N-Diisopropyl-phenylsulfenamid
(64) mit 1-Chlorbenzotriazol (40).

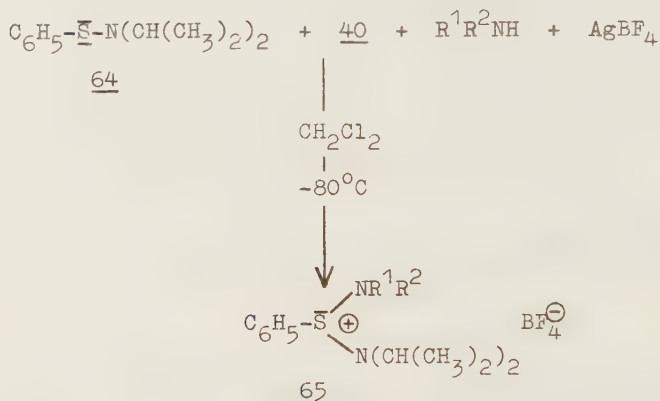
Johnson et al.²³ stellten 1971 die Amino- und die Alkoxysulfoniumsalze 62 und 63 durch Umsetzung der Sulfide 61 mit 40 und Alkohol oder Amin her.



$\text{R}^1 = \text{Aryl}$

$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 \text{ und } \text{R}^5 = \text{Alkyl}$

Um zu den Diaminosulfoniumsalzen 48 zu kommen, liegt es nahe, nach obigen Schema die Reaktion mit dem Sulfenamid 64 durchzuführen.



Die unter den von Johnson²³ beschriebenen Bedingungen durchgeführte Reaktion ergibt die Diaminosulfoniumtetrafluoroborate 65. Die Ausbeuten der Salze 65 sind allerdings geringer (s. Tabelle 9), als die Ausbeuten der Salze 60 (s. Tabelle 8).

Tabelle 9 Schmelzpunkte, Ausbeuten und ^1H -NMR-Daten von 65.

<u>65</u>	R^1	R^2	Schmp. ($^{\circ}\text{C}$)	Ausb. (%)
a	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	127-128	32
b	H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	108-110	11
c	C_2H_5	C_2H_5	155-157	25

^1H -NMR (CDCl_3 , δ -Werte)

- a 7.77(5H)m, 6.57(1H)d und ein AX_3Y_3 -System mit 3.73(H_A), 1.52(3 H_X), 1.45(3 H_Y), $\text{J}_{\text{AX}}=\text{J}_{\text{AY}}=6\text{Hz}$ und ein AX_3Y_3 -System mit 3.82(2 H_A), 1.50(6 H_X), 1.33(6 H_Y), $\text{J}_{\text{AX}}=\text{J}_{\text{AY}}=7\text{Hz}$ (s. Abbildung 12)
- c 7.72(5H)m und ein ABX_3 -System mit 4.63(2 H_A), 4.60(2 H_B), 1.53(6 H_X), $\text{J}_{\text{AX}}=\text{J}_{\text{BX}}=7\text{Hz}$ und ein AX_3Y_3 -System mit 3.87(2 H_A), 1.47(6 H_X), 1.30(6 H_Y), $\text{J}_{\text{AX}}=\text{J}_{\text{AY}}=6.5\text{Hz}$

Gleichzeitig mit der in diesem Kapitel beschriebenen Umsetzung veröffentlichten Kobayashi et al.¹⁷ auf der Grundlage derselben Idee²³ analoge Ergebnisse. Allerdings setzte Kobayashi nur sekundäre Amine ein.

2.4 Deprotonierung von 65a zu dem Sulfinamidin 67.

Die Diaminosalze 65a,b geben die Möglichkeit zur Deprotonierung zu den bisher noch unbeschriebenen Sulfinamiden 67. Als geeignete Base für die Deprotonierung wurde 1.8-Bis-(dimethylamino)-naphthalin (66) gefunden. Wie in den nachfolgenden Abbildungen 12-15 der ^1H -NMR-Spektren der Reaktion von 65a mit 66 gezeigt, sieht man nach 10 Minuten neue Signale der Methylprotonen der Diisopropylaminogruppe bei höheren Feld, während gleichzeitig neue Signale der Methylprotonen der Isopropylaminogruppe bei niedrigeren Feld auftauchen. Die Signale der Protonen der Methingruppen der Diisopropyl- und der Isopropylaminogruppen überlagern sich bei höheren Feld. Die Signale der Protonen des Phenylrestes erscheinen ebenfalls bei höheren Feld. Die Signale von 65a verschwinden gleichzeitig. Nach einem Tag bei Raumtemperatur in CDCl_3 hat 65a mit 66 vollständig zum Sulfinamidin 67 reagiert (s. Abbildung 15). Das Sulfinamidin 67 ist in Lösung stabil. Es gelang jedoch nicht, 67 in Substanz zu isolieren.

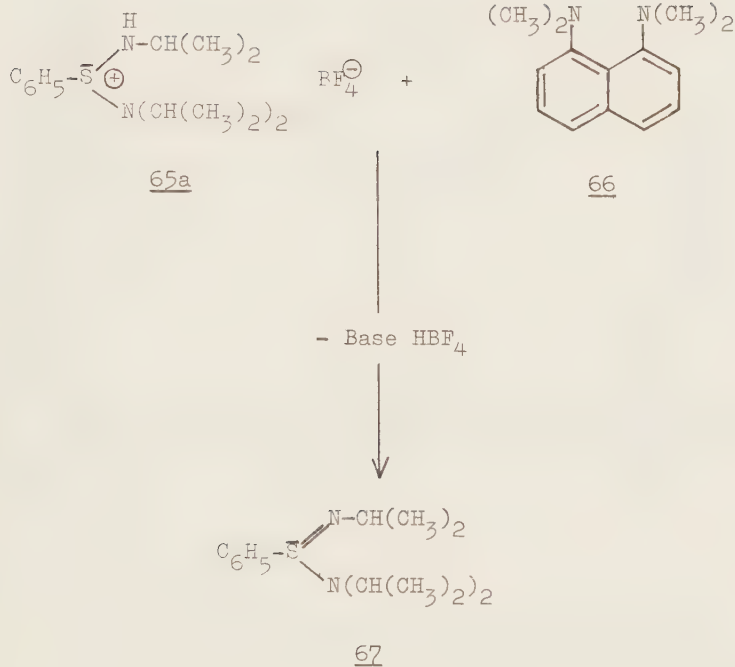


Abb. 12 ^1H -NMR-Spektrum

von 65a (CDCl_3 , δ -Werte)

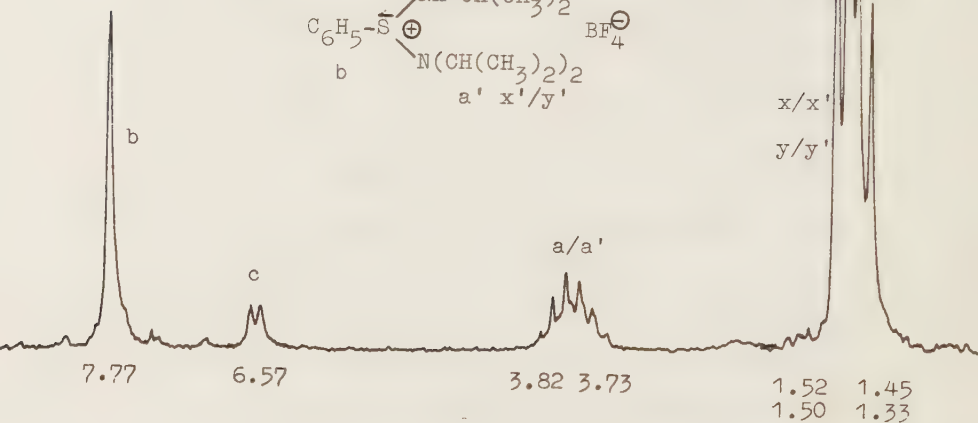
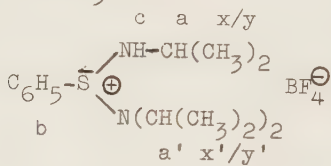


Abb. 13 ^1H -NMR-Spektrum der

Reaktion von 65a mit 66 (CDCl_3).

Erläuterung S.52

a,b und c sind Protonen-

signale von 66

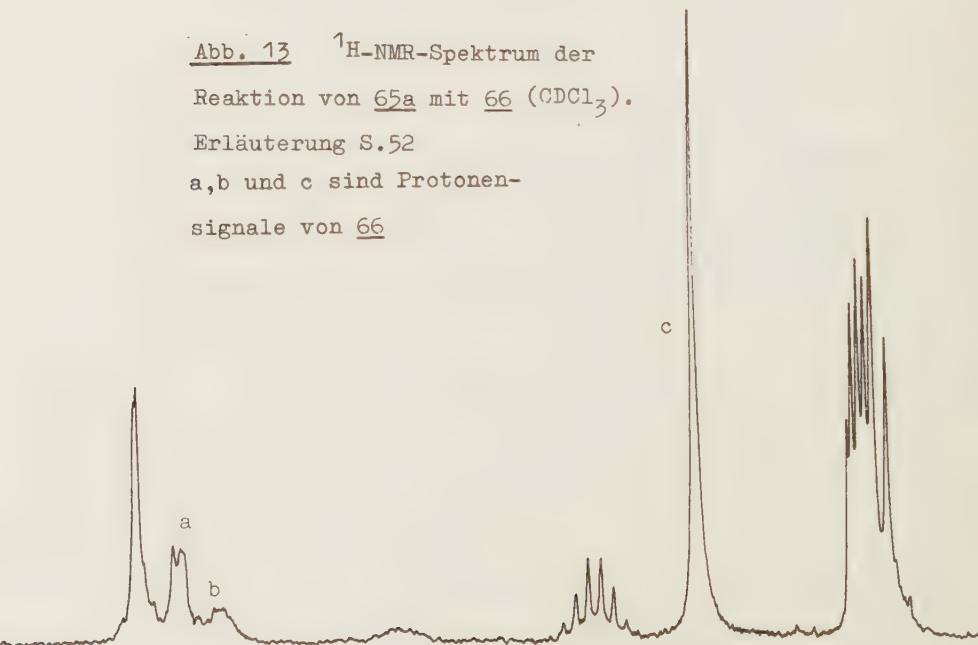


Abb. 14 . s. Abb.13

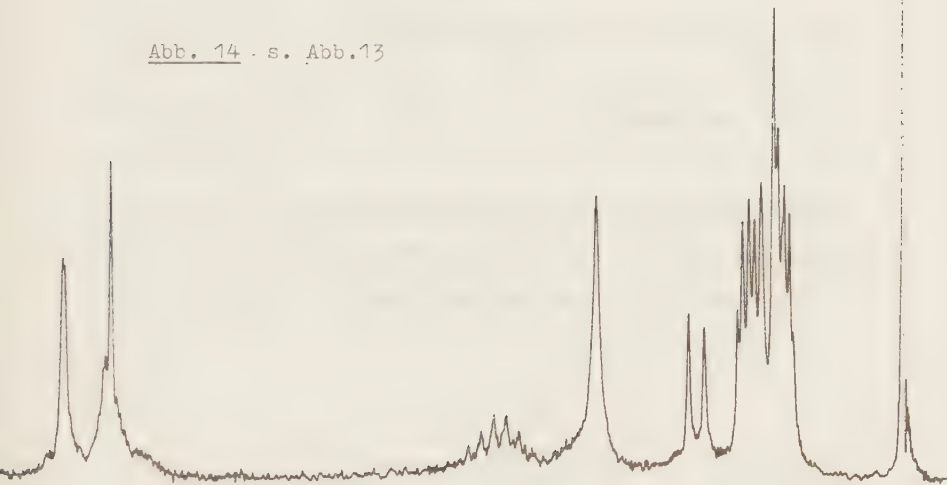
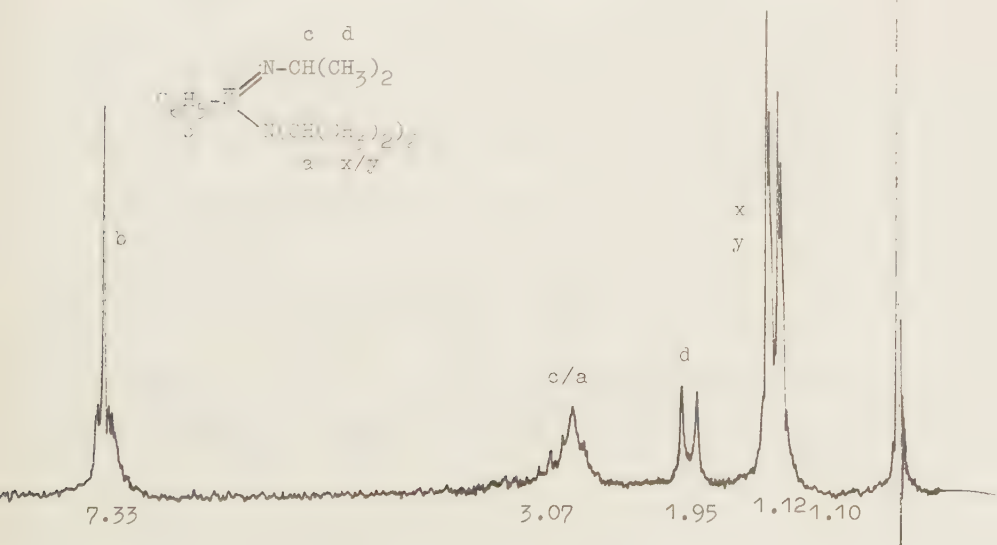


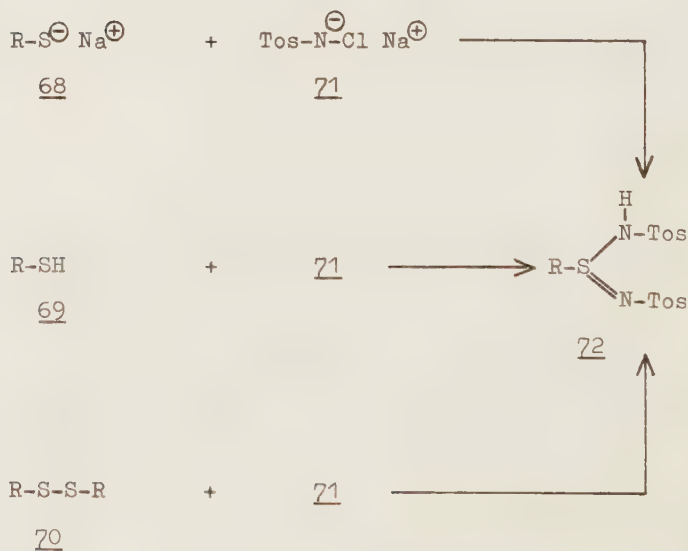
Abb. 15 ^1H -NMR-Spektrum von 67 (CDCl_3 , δ -Werte)



3. Synthese von Sulfinamidinen.

3.1 Allgemeines

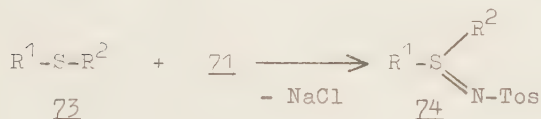
Durch Umsetzung der Natriummercaptide 68²⁴, der Mercaptane 69^{25,26} und der Disulfide 70²⁷ mit Chloramin T (71) wurden zwischen 1930 und 1945 die ersten Sulfinamidine 72 hergestellt.



R = Aryl, Alkyl

Tos = CH_3 -- SO_2

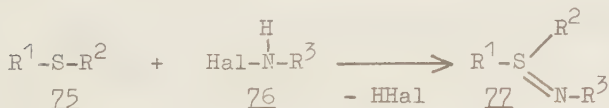
1959 folgte eine ausführliche Arbeit von Goerdeler und Redies²⁸, in der Chloramin T (71) wieder die Rolle des Oxidationsmittels für die Umwandlung von Schwefel(II) zu Schwefel(IV) übernimmt. Es wurden erstmalig die N-Sulfenverbindungen 73 eingesetzt, an die sich 71 im Gegensatz zu den vorhergehenden Reaktionen nur einmal addiert, wobei die Sulfinamide 74 erhalten werden.



$\text{R}^1 = \text{Aryl}$

$\text{R}^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{N}=\text{C}(\text{OCH}_3)-\text{NH}_2,$
 $\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{NH}_2$

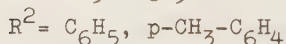
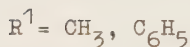
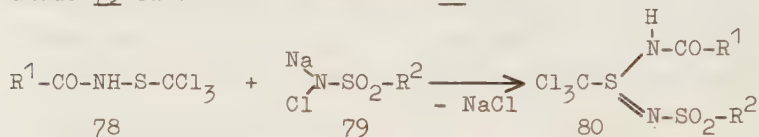
Weiter ersetzten Goerdeler et al.^{29,30,31} erstmals 71 durch andere N-Halogenverbindungen. Beim Zusammengeben der N-Sulfenverbindungen 75 mit den N-Halogenverbindungen 76 erhielten sie die Sulfinamide 77.



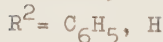
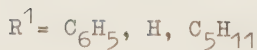
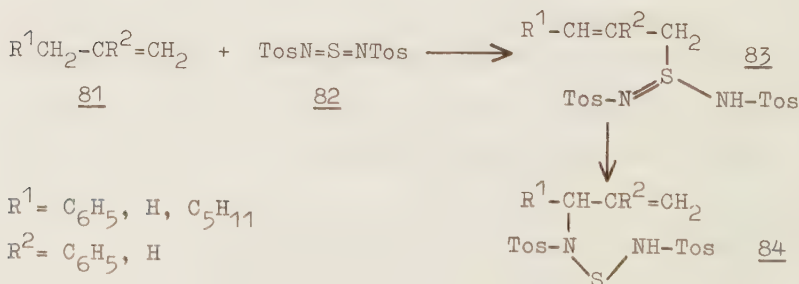
$\text{R}^1 = \text{Aryl}$

$\text{R}^2 = \text{NHCOC}_6\text{H}_5, \text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{NH}_2 \quad \text{R}^3 = \text{COC}_6\text{H}_5, \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{NH}$

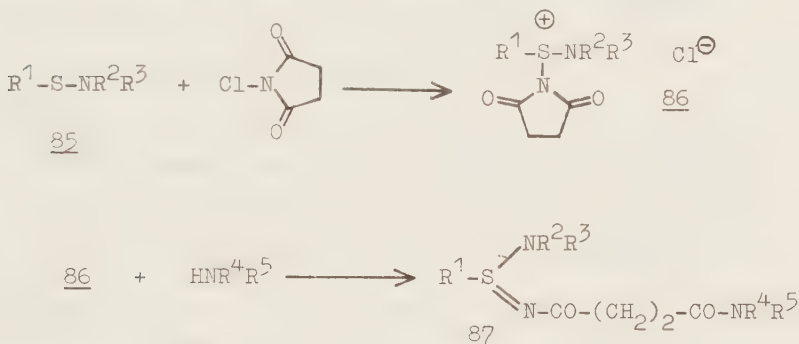
Im Verlauf der vorliegenden Arbeit erschienen ab 1974 einige weitere Beispiele zur Synthese von Sulfinamidinen. Kremlev et al.³² setzten die N-Acylsulfensäureamide 78 mit den Natriumsalzen der N-Chlorsulfonsäureamide 79 zu den Sulfinamidinen 80 um.



Die instabilen Sulfinamidine 83 bekamen 1975 Kresze und Schönberger³³ aus den Propenen 81 und dem Schwefeldiimid 82. 83 lagert sich im festen Zustande langsam, in wässriger Lösung rasch, zu 84 um.

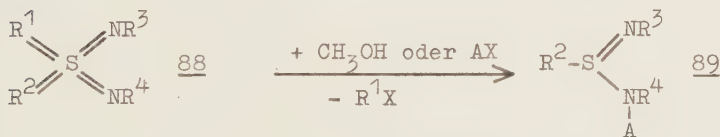


Haake und Benack³⁴ veröffentlichten 1976 eine Arbeit über die Umsetzung der Sulfenamide 85 mit N-Chlor-succinimid zu den Sulfoniumsalzen 86, die durch Umsetzung mit Aminen unter Ringöffnung die Sulfinamidine 87 geben.



$\text{R}^1 = \text{Aryl}, \text{R}^2\text{-R}^5 = \text{Alkyl}$

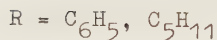
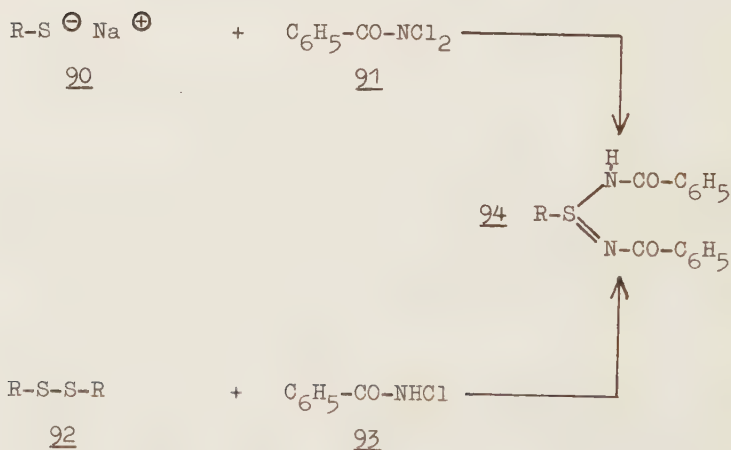
Weiter berichtet Haake^{35,36} über zwei Arbeiten von Eichenauer und Fode, die bisher noch nicht erschienen sind: Die Sulfodiimide 88 geben durch Erhitzen in Methanol oder bei Umsetzung mit AX die Sulfinamidine 89.



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Aryl}, \text{R}^3 = \text{CH}_3\text{-SO}_2, \text{CO-C}_6\text{H}_5$

$\text{R}^4 = \text{H}, \text{CO-C}_6\text{H}_5 \quad \text{AX} = \text{HOC}_2\text{H}_5, \text{NaBr}$

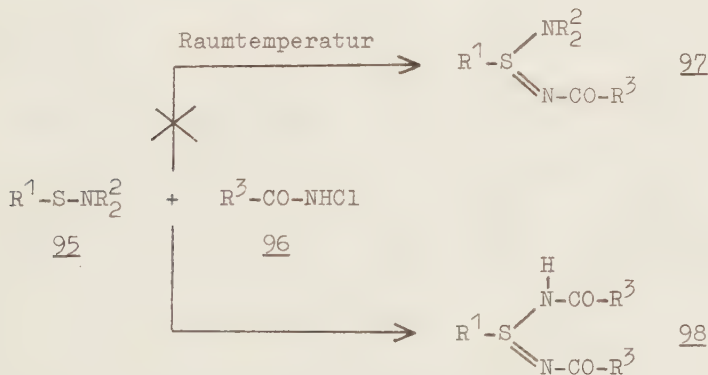
1977 erschien eine Arbeit von Kremlev et al.³⁷, in der über die Umsetzung der Natriummercaptide 90 mit N.N.-Dichlorbenzamid (91) zu 94 berichtet wird. Zu denselben Sulfinamidinen 94 kommen Kremlev et al.³⁸ bei der Umsetzung von N-Chlorbenzamid (93) mit den Disulfiden 92.



3.2 Umsetzung von Sulfenamiden mit N-Chloramiden.

3.2.1 Synthese der Sulfinamidine 98 und deren Strukturnachweis.

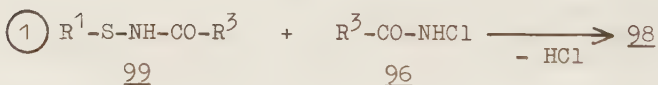
Setzt man die sekundären Sulfenamide 95 mit den N-Chloramiden 96 bei Raumtemperatur in Acetonitril um, so erhält man nicht die erwarteten Sulfinamidine 97, sondern vielmehr eine wattige farblose Substanz, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur Signale für Protonen von Arylgruppen, aber keine Signale für Protonen der Aminoreste von 95 zeigt. Für die bei der Umsetzung von 95a oder 95b mit 96b erhaltenen identischen Produkte ergab die Molekulargewichtsbestimmung einen Wert von 350. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde daher für das Produkt die Struktur 98 vermutet.



R^1 , R^2 und R^3 siehe nächste Seite
für 98 siehe Tabelle 10.

<u>95</u>	R^1	R^2	<u>96</u>	R^3
a	C_6H_5	C_2H_5	a	CH_3
b	C_6H_5	$CH(CH_3)_2$	b	C_6H_5
c	$p-CH_3-C_6H_4$	C_2H_5	c	$p-Cl-C_6H_4$
d	$p-O_2N-C_6H_4$	C_2H_5	d	$p-O_2N-C_6H_4$

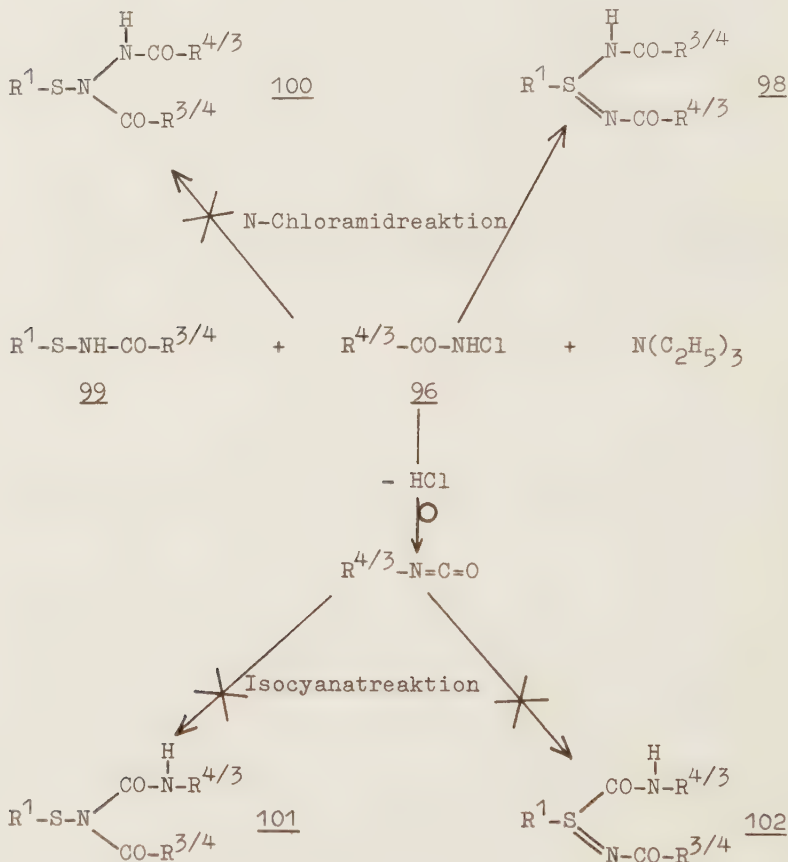
Um die Struktur von 98 zu sichern, wurden die N-Acylsulfensäureamide 99 mit den N-Chloramiden 96 in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt. Dabei wurde ebenfalls 98 erhalten.



<u>99</u>	R^1	R^3	<u>99</u>	R^1	R^3
a	C_6H_5	CH_3	e	$p-CH_3-C_6H_4$	C_6H_5
b	C_6H_5	C_6H_5	f	$p-CH_3-C_6H_4$	$p-Cl-C_6H_4$
c	C_6H_5	$p-Cl-C_6H_4$	g	$p-O_2N-C_6H_4$	C_6H_5
d	$p-CH_3-C_6H_4$	CH_3	h	$p-O_2N-C_6H_4$	$p-Cl-C_6H_4$

Für das erhaltene Produkt (98) könnten auch die im folgenden Schema VI angegebenen Strukturen 100, 101 oder 102 in Betracht kommen. Neben einer Reaktion des N-Chloramids 96 am Stickstoffatom der N-Acylsulfensäureamide 99 zu 100, könnte 96 nach Chlorwasserstoffabspaltung und Umlagerung zum Isocyanat³⁹ auch als solches mit 99 zu 101 oder 102 reagieren. Setzt man die Sulfenamide 99 mit Phenylisocyanat um, so findet unter den Bedingungen der Reaktion 1 keine Umsetzung zu 101 oder 102 statt.

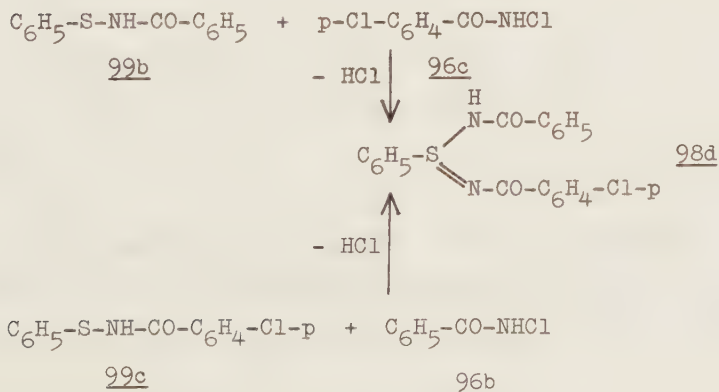
Schema VI zeigt vier mögliche Produkte 98, 100, 101 und 102 bei der Reaktion von 99 mit 96.

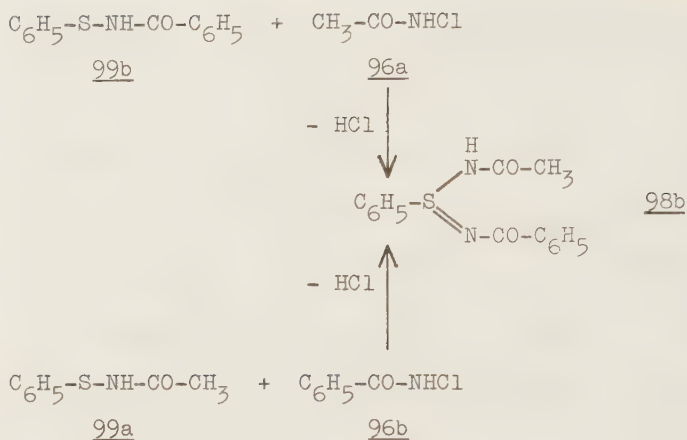


Substituenten R^1 , R^3 und R^4 siehe Tabelle 10.

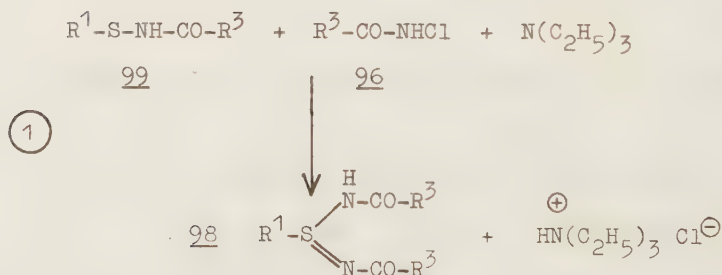
Das Schema VI zeigt, daß bei der Vertauschung der Substituenten R^3 und R^4 am Sulfenamid 99 bzw. am N-Chloramid 96 nur dann identische Produkte entstehen, wenn diese den Strukturtyp 98 besitzen (unter der Annahme, daß eventuell auftretende tautomere Formen zum selben Gleichgewicht im basischen Milieu führen). Würden die Produkte den Strukturtyp 100, 101 oder 102 aufweisen, so müßten bei den folgenden Kreuzungsversuchen (s. Schema VII) jeweils verschiedene Produkte entstehen, was aber nicht der Fall ist. So wurde bei der Umsetzung von 99b mit 96c das gleiche Produkt erhalten wie bei der Reaktion von 99c mit 96b. Dasselbe gilt auch für die Umsetzungen von 99b mit 96a bzw. 99a mit 96b. Die Identität der Produkte ergibt sich aus gleichen IR-Spektren, Schmelzpunkten und Mischschmelzpunkten.

Schema VII Kreuzungsversuche zum Strukturnachweis von 98.



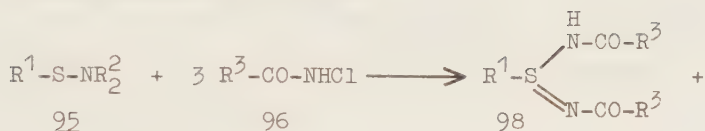


Nachdem das nachstehende Reaktionsschema geklärt war

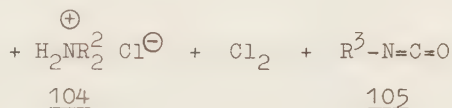


war die Bildungsweise von 98 aus den Sulfenamiden 95 mit den N-Chloramiden 96 (Reaktionsweg 2) noch offen, doch konnte durch die unten angegebenen Experimente folgende Brutto-

gleichung aufgestellt werden:



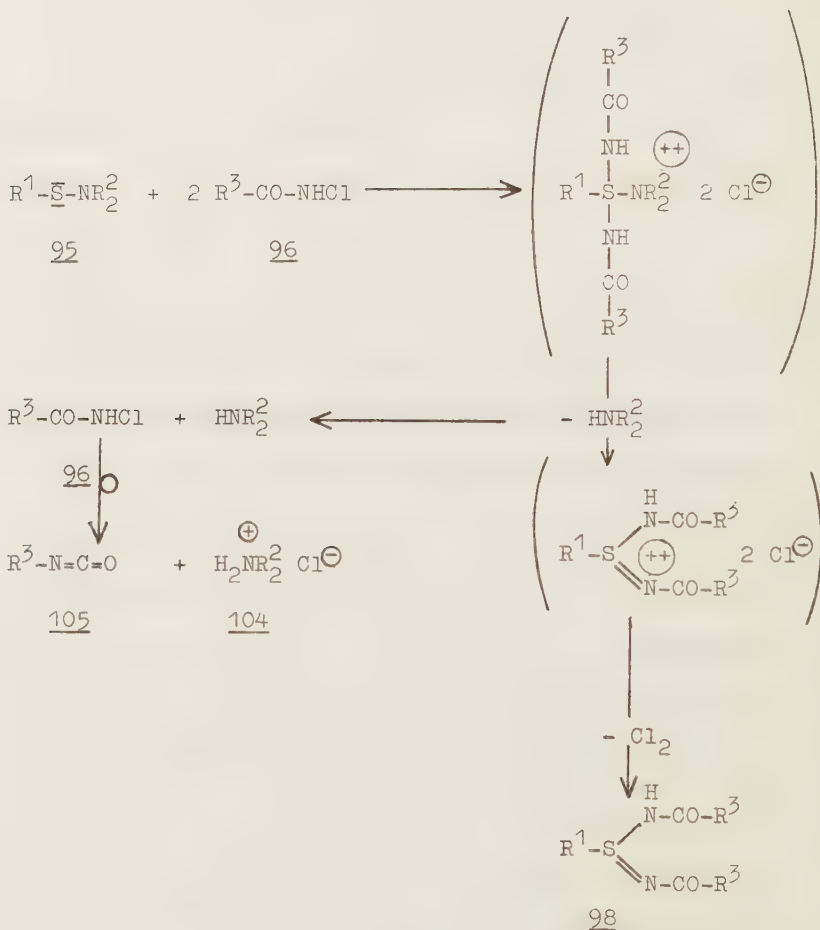
(2)



Die Struktur von 98 wurde durch einen Vergleich der Daten (IR-Spektrum, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt) mit den aus Reaktionsweg 1 hergestellten Sulfinamidinen 98 nachgewiesen. Das Ammoniumchlorid 104 wurde abgetrennt und durch die identischen Daten (IR-Spektrum, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt) mit einem aus dem entsprechenden Amin und Chlorwasserstoff hergestellten Ammoniumchlorid identifiziert. Das nach der Bruttogleichung entstehende Chlor läßt sich mit Kaliumiodidstärkepapier nachweisen. Als Kontrollexperiment wurde gefunden, daß eine Lösung von N-Chloramid 96 in Acetonitril, mit oder ohne Base, kein Chlor entwickelt. Das Isocyanat 105 konnte durch Zusatz von Wasser zum Reaktionsgemisch als Aminderivat dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden.

Schema VIII

Reaktionsablauf der Umsetzung von
95 mit 96.

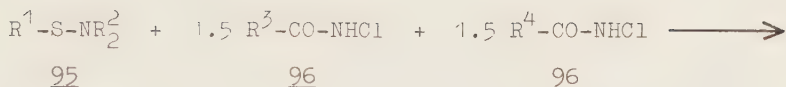


Ausbeuten (80%) aus den entsprechenden Sulfenylchloriden mit sekundären Aminen^{41,42} herzustellen sind als die N-Acylsulfensäureamide 99 aus Sulfenylchloriden mit primären Amiden³¹.

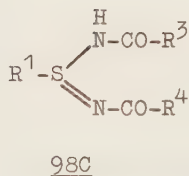
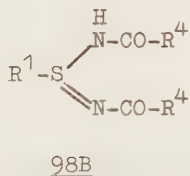
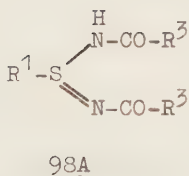
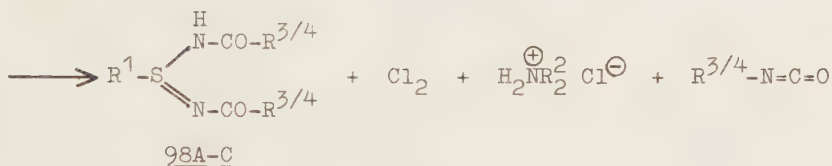
3.2.3 Umsetzung der Sulfenamide 95 mit 96 zu den Sulfinamidinen 98 mit verschiedenen Resten an den Stickstoffatomen.

Bei der Umsetzung der Sulfenamide 99 mit 96 besteht die Möglichkeit, Sulfinamidine 98 mit verschiedenen Resten an den Stickstoffatomen herzustellen. Deshalb wurde nun versucht, auch aus den Sulfenamiden 95 solche Sulfinamidine 98 zu synthetisieren.

Setzt man statt drei Äquivalente eines N-Chloramids 96 jeweils eineinhalb Äquivalente zweier verschiedener N-Chloramide 96 ein, so gibt es drei Strukturmöglichkeiten für die entstehenden Sulfinamidine 98 (A-C).



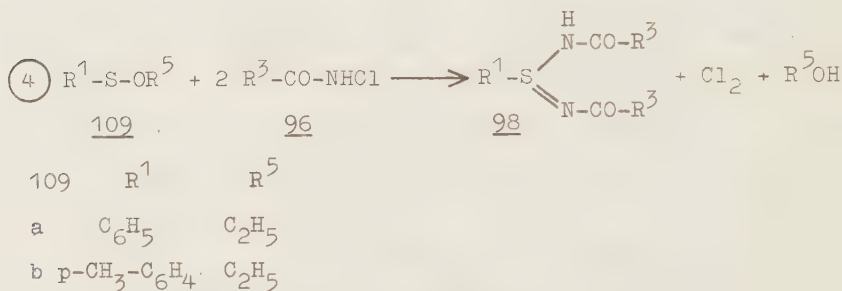
(3)



Tatsächlich gelingt es auch, die drei Sulfinamide 98A-C aufgrund ihrer verschiedenen Löslichkeiten in einem 2:1-Gemisch aus Essigester und Benzol zu trennen. Für $\text{R}^3 = \text{p-Nitrophenyl}$ und $\text{R}^4 = \text{p-Chlorphenyl}$ fällt das Sulfinamidin 98C in Ausbeuten von 70% aus (s. Tabelle 10). In anderen Fällen wurden die Gemische von 98A-C chromatographisch getrennt (s. Experimenteller Teil).

3.2.4 Umsetzung der Sulfensäureester 109 mit 96.

Ersetzt man in Reaktionsweg 2 die Sulfenamide 95 durch die Sulfensäureester 109, dann erhält man ebenfalls die Sulfinamidine 98 (Reaktionsweg 4).



Die Ausbeuten sind bei den untersuchten Beispielen allerdings geringer als bei Syntheseweg 2, aber immer noch gut im Vergleich zur Herstellung von 98 über den Weg 1 (s. Tabelle 10). Es ist jedoch nicht nötig, drei Äquivalente der N-Chloramide 96 einzusetzen, da der bei Weg 4 entstehende Alkohol nicht als Base wirkt und nicht mit 96 in einer Nebenreaktion Isocyanat bilden kann.

Tabelle 10

Schmelzpunkte (Zers.P.) und Ausbeuten von 98, nach den Synthesewegen 1-4 her-
gestellt.

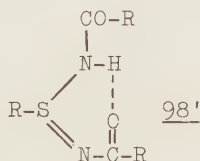
<u>98</u>	R^1	R^2	R^+	Zers.-P. (°C)	Ausb. (%) der Wege			
					(1)	(2)	(3)	(4)
a	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	145-146	45	78		52
b	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	136-137	35			
c	C_6H_5	C_6H_5	$PO_2NC_6H_4$	170-171	15		35	
d	C_6H_5	C_6H_5	$pClC_6H_4$	148-150	50		53	
e	C_6H_5	CH_3	$pClC_6H_4$	165-166	45			
f	C_6H_5	CH_3	$PO_2NC_6H_4$	155-157	18			
g	C_6H_5	$pClC_6H_4$	$pClC_6H_4$	159-161	45	68		
h	C_6H_5	$pClC_6H_4$	$PO_2NC_6H_4$	152-154	41		70	
i	C_6H_5	$PO_2NC_6H_4$	$PO_2NC_6H_4$	186-187			30	
j	$pCH_3C_6H_4$	C_6H_5	C_6H_5	147-148	36	76		55
k	$pCH_3C_6H_4$	C_6H_5	CH_3	135-137	50			
l	$pCH_3C_6H_4$	C_6H_5	$pClC_6H_4$	168-170	38		40	
m	$pCH_3C_6H_4$	CH_3	CH_3	104-106		30		
n	$pCH_3C_6H_4$	$pClC_6H_4$	$pClC_6H_4$	162-163		38		
o	$pCH_3C_6H_4$	$pClC_6H_4$	$PO_2NC_6H_4$	148-149	45		66	
p	$pCH_3C_6H_4$	$PO_2NC_6H_4$	$PO_2NC_6H_4$	168-169		71		

Fortsetzung der Tabelle 10

<u>98</u>	R ¹	R ²	R ³	Zers.-P. (°C)	Ausb. (%) der Wege			
					(1)	(2)	(3)	(4)
q	pO ₂ NC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	144-145	70	86		
r	pO ₂ NC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	pClC ₆ H ₄	169-171	12			
s	pO ₂ NC ₆ H ₄	pClC ₆ H ₄	pClC ₆ H ₄	176-178		52		
t	pO ₂ NC ₆ H ₄	pO ₂ NC ₆ H ₄	pO ₂ NC ₆ H ₄	196-198		50		

3.2.6 Eigenschaften der Sulfinamidine 98.

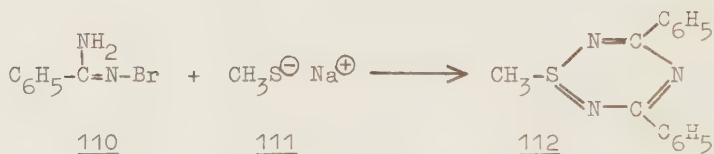
Die Sulfinamidine 98 sind farblose Verbindungen mit relativ hohen Schmelzpunkten (ca 150°C (Zers.)). In den IR-Spektren fallen zwei besonders breite Banden bei 3000cm⁻¹ und 2800cm⁻¹ auf, welche die Sulfencarbonsäureamide 99 (mit nur einer Carbonylgruppe) nicht aufweisen. Dies ist vermutlich auf eine intramolekulare Wasserstoffbrücke, wie in 98' dargestellt, zurückzuführen:



3.3 Versuche zur Herstellung von cyclischen Sulfinamidinen.

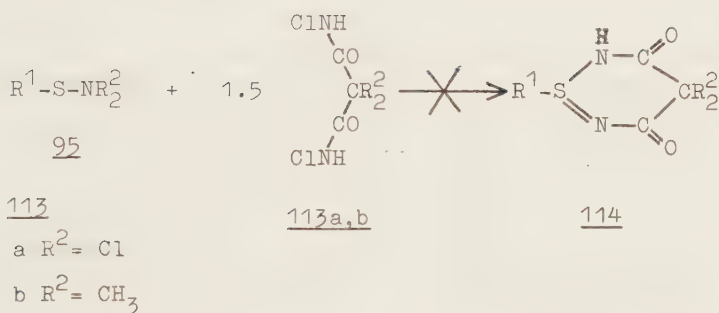
3.3.1 Allgemeines

Goerdeler und Loevenich⁴³ hatten 1954 durch Umsetzung der N-Bromamide 110 mit den Natriummercaptiden 111 das cyclische Sulfinamidin 112 erhalten.



3.3.2 Umsetzung der Sulfenamide 95 mit den N.N'-Dichlormalonsäurediamiden 113.

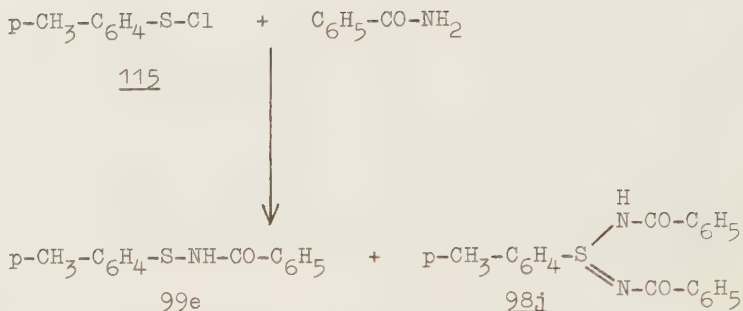
Es lag nahe die Reaktion 2 mit den bisher unbeschriebenen bifunktionellen N-Chloramiden 115 durchzuführen, um zu cyclischen Sulfinamidinen mit der Struktur 114 zu kommen.



Es gelang jedoch bei unseren Versuchen nicht, 114 zu isolieren.

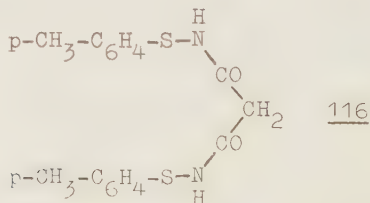
3.3.3 Umsetzung von Malonsäurediamid mit p-Toluolsulfenylchlorid (115).

Bei der Herstellung der Ausgangsverbindung 99e aus p-Toluolsulfenylchlorid (115) und Benzamid wurde überraschender Weise neben 99e in 11proz. Ausbeute das Sulfinamidin 98j erhalten.



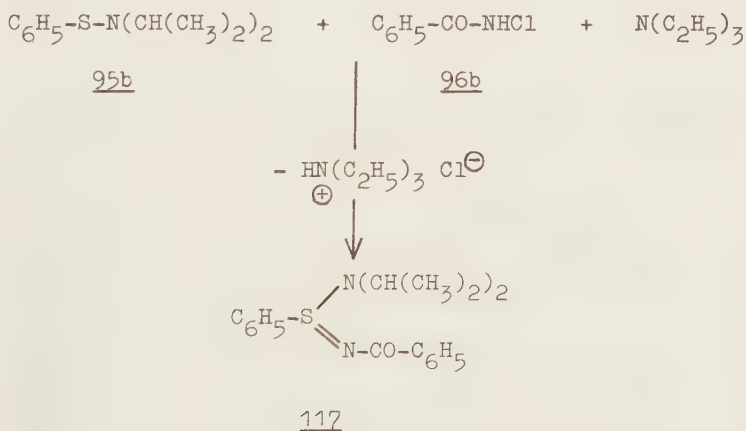
Das bedeutet, daß ein Teil des Benzamides von 115 zum N-Chlorbenzamid (96b) oxidiert wurde. Dieses wiederum greift das entstandene Sulfencarbonsäureamid 99e an und man erhält 98j.

Aufgrund dieses Ergebnisses wurde nun 115 mit Malonsäure-diamid umgesetzt, um vielleicht auf diese Weise zum cyclischen Sulfinamidin 114 ($R^2=H$) zu kommen. Es wurde jedoch nur das Produkt 116 isoliert.



3.4 Synthese des einfach acylsubstituierten Sulfinamidins 117.

Setzt man das Sulfenamid 95b mit N-Chlorbenzamid (96b) im äquimolaren Verhältnis unter Zusatz von einem Äquivalent Triethylamin in Methylenchlorid bei -78°C um, so erhält man das farblose kristallisierte Sulfinamidin 117.



Im Gegensatz zu der Reaktion 2 addiert sich hierbei das N-Chloramid 96b wie bei der Reaktion 1 (s. 3.2.1) nur einmal an das Sulfenamid 95b. Der Aminteil von 95b spaltet sich bei -78°C nicht ab. Die gleiche Reaktion

C

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte

^1H -Kernresonanzspektrometer A 60 und EM 360 (Hersteller Varian)

^{13}C -Kernresonanzspektrometer XL 100-15, FT-Zusatz S 124 XL (Hersteller Varian)

Alle Kernresonanzspektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen.

IR-Spektralphotometer Modell 125 und 157 (Routinemessungen) (Hersteller Perkin Elmer)

Für die Säulenchromatographie wurde "Kieselgel 0.05-0.2 mm für die Säulenchromatographie" der Fa. E. Merck verwendet. Abmessung der benutzten Säule: Länge 40 cm, Durchmesser 2 cm

Für die Dünnschichtchromatographie wurde Kieselgel 60 F 254 verwendet (Fa. Merck)

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Standardvorschriften^{44,45}

Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert

1) Die Sulfinsäureamide 14 wurden durch Umsetzung von von p-Toluolsulfinylchlorid⁴⁶ oder Benzolsulfinylchlorid⁴⁶ mit Aminen hergestellt⁷.

2) Die Sulfinsäureester 15 wurden durch Umsetzung von p-Toluolsulfinylchlorid⁴⁶ oder Benzolsulfinylchlorid⁴⁶ mit Alkoholen hergestellt⁸.

3) Diethylamino-ethyl-phenylsulfoniumtetrafluoroborat (19)

In einem 500 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflußkühler, Rührer und Tropfrohr, werden 21.56 g (140 mmol) Ethyl-phenylsulfoxid und 18.20g (280 mmol) Natriumazid in 140 ml Chloroform auf 0°C gekühlt. Dazu läßt man 34.70 ml konz. Schwefelsäure tropfen, wobei sich die Lösung blau und dann schmutziggrau färbt. Anschließend wird 17 Stunden auf 45°C erwärmt. Dann kühlt man und gibt 175 ml Eiswasser dazu und rührt solange, bis sich die Salze gelöst haben. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit 100 ml Chloroform extrahiert. Die dabei erhaltene organische Phase wird getrocknet und das Chloroform abdestilliert. Man erhält 3.23 g (15%) nicht umgesetztes Sulfoxid. Die wässrige Phase wird mit 20% Natronlauge schwach alkalisch gemacht und sorgfältig mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abzug des Lösungsmittel erhält man das Ethyl-phenylsulfoximin als dunkelviolettes

Öl, das ohne weitere Reinigung weiterverwendet wird.

Ausbeute 19.53 g (83%)

Zu einer Lösung von 16.93 g (100 mmol) des obigen Sulfoximins in 200 ml trockenen Methylenchlorid gibt man 30 g (158 mmol) 16 bei einer Temperatur von 0°C. Die Lösung färbt sich weinrot. Anschließend wird bei Raumtemperatur zwei Stunden gerührt. Nun gibt man 15.90 g (150 mmol) Natriumcarbonat dazu und rührt 17 Stunden bei Raumtemperatur. Wiederum gibt man 25 g (132 mmol) 16 dazu und rührt weitere zwei Stunden. Zum Schluß kommen noch einmal 7.5 g (39 mmol) 16 dazu und es werden noch einmal zwei Stunden gerührt. Die anorganischen Salze werden abgesaugt und die Lösung auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens eingeeengt. Bei der Zugabe eines halben Liters Ether fällt das Sulfoniumsalz als Öl aus und wird aus Essigester/Methylenchlorid bei -10°C kristallisiert. Die farblosen Kristalle haben einen Schmp. von 45-47°C.

Ausbeute: 7.55 g (24%)

$C_{12}H_{20}BF_4NOS$	Ber.	C 46.01	H 6.44	N 4.48
313.18	Gef.	C 45.41	H 6.15	N 4.62

4) Amino-ethoxy-phenylsulfoniumtetrafluoroborat (18a)

0.42 g (3 mmol) 14a gelöst in 50 ml trockenem Methylenchlorid werden mit 0.38 g (2 mmol) 16 versetzt. Nach einem Tag bei +5°C wird die Lösung eingeeengt und mit Ether ausgefällt. Man erhält ein leicht braun gefärbtes Öl, das zur Entfernung des überschüssigen Sulfinamids 14a mehrmals mit Ether gewaschen wird. Das Sulfoniumsalz läßt sich nicht weiter reinigen und es konnte keine korrekte C,H-Analyse erhalten werden.

Ausb. 0.32 g (63%)

$C_8H_{12}BF_4NOS$	Ber. N 5.45
257.08	Gef. N 5.22

5) Ethoxy-methylamino-phenylsulfoniumtetrafluoroborat (18b)

1.16 g (7.5 mmol) 14b gelöst in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden mit 0.95 g (5 mmol) 16 versetzt und nach einem Tag bei -20°C das Lösungsmittel abdestilliert, mit Ether das Sulfoniumsalz ausgefällt. Das farblose Öl wird mehrmals mit Ether gewaschen und dann getrocknet. Ausb. 1.20 g (89%)

IR(Öl): 685, 705, 755, 880, 980-1130, 1450, 1480, 2980 cm^{-1}

$C_9H_{14}BF_4NOS$	Ber. C 39.87	H 5.20	N 5.17
271.10	Gef. C 39.94	H 5.25	N 5.12

6) Ethoxy-ethylamino-phenylsulfoniumtetrafluoroborat (18c)

2.54 g (15mmol) 14c in 25 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden mit 1.90 g (10 mmol) 16 versetzt. Nach drei Tagen bei -20°C wird eingeeengt und 18c mit Ether ausgefällt. Nach mehrmaligen Waschen mit Ether und anschließender Trocknung erhält man ein farbloses Öl.

Ausb. 2.50 g (88%)

IR(Öl): 680, 700, 750, 875, 960-1190, 1280, 1385, 1445, 1620, 2980 cm^{-1}

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{BF}_4\text{NOS}$	Ber.	C 42.12	H 5.66	N 4.92
	Gef.	C 41.46	H 5.74	N 4.99

7) Ethoxy-isopropylamino-phenylsulfoniumtetrafluoroborat (18d)

2.75 g (15 mmol) 14d gelöst in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden mit 1.90 g (10 mmol) 16 versetzt. Nach drei Tagen bei -20°C wird einrotiert und das erhaltene hellbraun gefärbte Öl mehrmals mit Ether gewaschen.

Ausb. 2.63 g (88%) Zum Umkristallisieren löst man das Öl in Tetrahydrofuran und nach mehreren Wochen bei -20°C erhält man farblose Kristalle mit einem Schmp. $18-19^{\circ}\text{C}$.

Ausb. 2.00 g (67%) Läßt man das Öl mehrere Wochen bei -20°C , dann bekommt man einen Kristallbrei, der auf einer Tonplatte abgepresst wird. Ausb. 1.85 g (62%)

IR(Öl): 680, 750, 870, 970-1170, 1300, 1390, 1450,
1480, 2980 cm^{-1}

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{NOS}$	Ber.	C 44.16	H 6.06	N 4.68
299.15	Gef.	C 43.10	H 6.03	N 4.50

8) tert-Butylamino-ethoxy-phenylsulfoniumtetrafluoro-
borat (18e)

Zu einer Lösung von 2.96 g (15 mmol) 14e in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid gibt man 1.90 g (10 mmol) 16. Nach drei Tagen bei -20°C wird eingeeengt und das hellbraun gefärbte Öl mehrmals mit Ether gewaschen. Aus dem Öl kristallisiert nach mehreren Wochen bei -20°C ein breiiger Niederschlag, der auf einer Tonplatte abgepreßt wird. Rohausb. 2.73 g (87%), Ausb. des Niederschlags 2.20 g (70%) Schmp. $22-23^{\circ}\text{C}$

IR(Öl): 680, 740, 880, 980-1180, 1300, 1370, 1450, 1475,
1510, 1630, 2980 cm^{-1}

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{NOS}$	Ber.	C 46.01	H 6.43	N 4.48
313.18	Gef.	C 46.48	H 6.75	N 4.30

9) Ethoxy-dimethylamino-phenylsulfoniumtetrafluoro-
borat (18f)

4.06 g (24 mmol) 14f gelöst in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden mit 3.80 g (20 mmol) 16 versetzt. Nach zwei Tagen bei -20°C wird eingeeengt, das erhaltene Öl (Ausb. 5.50 g (96%)) mehrmals mit Ether gewaschen

und das Öl aus Tetrahydrofuran umkristallisiert bei -20°C . Ausb. 4.50 g (79%) farblose Kristalle mit einem Schmp. $18-19^{\circ}\text{C}$

IR(Öl): 690, 755, 870, 960-1180, 1280, 1390, 1445, 1630, $2980, 3100\text{ cm}^{-1}$

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{BF}_4\text{NOS}$	Ber.	C 42.12	H 5.66	N 4.91
285.13	Gef.	C 42.07	H 5.73	N 4.81

10) Diethylamino-ethoxy-phenylsulfoniumtetrafluoroborat (18g)

11.82 g (60 mmol) 14g gelöst in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden mit 9.50 g (50 mmol) 16 versetzt. Nach einem Tag bei -20°C wird eingeeengt und mit Ether mehrmals gewaschen. Das farblose Öl (Ausb. 14.85 g (95%)) wird aus Tetrahydrofuran bei -20°C umkristallisiert. Man bekommt nach mehreren Wochen farblose Kristalle. Ausb. 12.20 g (78%) Schmp. $19-20^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{NOS}$	Ber.	C 46.01	H 6.43	N 4.48	S 10.23
313.18	Gef.	C 45.92	H 6.31	N 4.64	S 10.00

11) Diisopropylamino-ethoxy-phenylsulfoniumtetrafluoroborat (18h)

2.87 g (12 mmol) 14h in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden mit 1.90 g (10 mmol) 16 versetzt. Nach drei Tagen bei -20°C wird eingeeengt und Tetrahydrofuran dazugegeben. Das Sulfoniumsalz kann als fester

Niederschlag abgesaugt werden, der aus Tetrahydrofuran/
Methylenchlorid bei -20°C umkristallisiert wird, wobei
farblose Kristalle erhalten werden.

Ausb. 3.20 g (94%) Schmp. $139-141^{\circ}\text{C}$

IR(KBr): 685, 695, 750, 865, 945, 1020-1180, 1200, 1265,
1290, 1340, 1360, 2960 cm^{-1}

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{NOS}$ Ber. C 49.27 H 7.09 N 4.11

341.23 Gef. C 49.53 H 7.29 N 3.93

12) Amino-ethoxy-p-toluolsulfoniumtetrafluoroborat (18i)

1.40 g (9 mmol) 14i gelöst in 50 ml wasserfreiem Methylen-
chlorid werden mit 1.14 g (6 mmol) 16 versetzt und nach
zwei Tagen bei $+5^{\circ}\text{C}$ wie unter 4) aufgearbeitet.

Ausb. 0.95 g (59%) hellbraunes Öl

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{BF}_4\text{NOS}$ Ber. C 39.87 H 5.20 N 5.17

271.10 Gef. C 39.36 H 5.22 N 4.95

13) Ethoxy-methylamino-p-toluolsulfoniumtetrafluoro-
borat (18j)

1.27 g (7.5 mmol) 14j gelöst in 50 ml wasserfreiem Me-
thylenchlorid werden mit 0.95 g (5 mmol) 16 versetzt
und nach einem Tag bei -20°C eingeeengt, mit Ether ge-
waschen und das erhaltene hellbraun gefärbte Öl (Ausb.
1.24 g (87%)) bei -20°C mehrere Wochen auf bewahrt.

Man bekommt einen Kristallbrei, der auf einer Tonplat-
te abgepresst wird. Ausb. 1.05 g (74%) Schmp. $48-49^{\circ}\text{C}$

IR(KBr): 635, 650, 760, 810, 875, 980-1190, 1300, 1390,
1445, 1490, 1590, 2980

$C_{10}H_{16}BF_4NOS$	Ber.	C 42.12	H 5.66	N 4.91
285.13	Gef.	C 43.12	H 5.69	N 5.19

14) Ethoxy-ethylamino-p-toluolsulfoniumtetrafluoro-
borat (18k)

2.75 g (15 mmol) 14k gelöst in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden mit 1.90 g (10 mmol) 16 versetzt. Nach zwei Tagen bei $-20^{\circ}C$ wird wie unter 13) aufgearbeitet. Farblose Substanz Ausb. 2.40 g (80%) Schmp. $25-27^{\circ}C$
IR(Öl): 635, 760, 810, 870, 980-1180, 1270, 1310, 1385,
1450, 1500, 1600, 2980 cm^{-1}

$C_{11}H_{18}BF_4NOS$	Ber.	C 44.16	H 6.07	N 4.68
299.23	Gef.	C 43.60	H 6.12	N 4.96

15) Ethoxy-isopropylamino-p-toluolsulfoniumtetra-
fluoroborat (18l)

2.96 g (15 mmol) 14l in 25 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden mit 1.90 g (10 mmol) 16 versetzt und nach drei Tagen bei $-20^{\circ}C$ eingeeengt, das erhaltene Öl (Ausb. 2.80 g (90%)) aus Tetrahydrofuran bei $-20^{\circ}C$ umkristallisiert. Farblose Substanz, Ausb. 2.20 g (71%)
Schmp. $43-45^{\circ}C$

IR(KBr): 650, 810, 880, 980-1180, 1310, 1330, 1440, 2980 cm^{-1}

$C_{12}H_{20}BF_4NOS$	Ber.	C 46.02	H 6.44	N 4.47
313.18	Gef.	C 46.73	H 6.81	N 4.69

16) tert-Butylamino-ethoxy-p-toluolsulfoniumtetrafluoro-
borat (18m)

3.17 g (15 mmol) 14m gelöst in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden mit 1.90 g (10 mmol) 16 versetzt. Nach zwei Tagen bei $-20^{\circ}C$ wird eingeeengt, mit Tetrahydrofuran ausgefällt und der erhaltene Niederschlag aus Tetrahydrofuran/Methylenchlorid umkristallisiert. Farblose Kristalle, Ausb. 3.02 g (92%), Schmp. $86-88^{\circ}C$
IR(KBr): 690, 710, 810, 880, 1020-1160, 1295, 1375, 1400,
1600, 2960, 3200 cm^{-1}

$C_{13}H_{22}BF_4NOS$	Ber.	C 47.72	H 6.78	N 4.28
327.21	Gef.	C 47.92	H 6.77	N 4.27

17) Dimethylamino-ethoxy-p-toluolsulfoniumtetrafluoro-
borat (18n)

2.20 g (12 mmol) 14n gelöst in 25 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden mit 1.90 g (10 mmol) 16 versetzt. Aufarbeitung wie unter 9). Farblose Kristalle, Ausb. 2.20 g (74%), Schmp. $35-37^{\circ}C$
IR(KBr): 640, 710, 740, 760, 820, 870, 980-1180, 1280,
1390, 1450, 1490, 1600, 2980 cm^{-1}

$C_{11}H_{18}BF_4NOS$	Ber.	C 44.16	H 6.06	N 4.68
299.15	Gef.	C 43.39	H 5.95	N 4.66

18) Diethylamino-ethoxy-p-toluolsulfoniumtetrafluoro-
borat (18o)

12.65 g (60 mmol) 14o gelöst in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden mit 9.50 g (50 mmol) 16 versetzt. Nach zwei Tagen bei $-20^{\circ}C$ wird eingeeengt, mit Ether gewaschen und das Öl (Ausb. 1.55 g (95%)) aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. Farblose Kristalle, Ausb. 1.25 g (76%), Schmp. $28-30^{\circ}C$
IR(Öl): 650, 710, 780, 810, 895, 1010-1180, 1300, 1380, 1450, 1490, 1590, 2980 cm^{-1}

$C_{13}H_{22}BF_4NOS$	Ber.	C 47.72	H 6.78	N 4.28	S 9.80
327.21	Gef.	C 47.64	H 6.87	N 4.39	S 10.03

19) Diisopropylamino-ethoxy-p-toluolsulfoniumtetra-
fluoroborat (18p)

6.07 g (24 mmol) 14p gelöst in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden mit 3.80 g (20 mmol) 16 versetzt. Nach drei Tagen bei $-20^{\circ}C$ wird eingeeengt, mit Tetrahydrofuran versetzt und der erhaltene Niederschlag abgesaugt. Umkristallisiert wird aus Tetrahydrofuran/Methylenchlorid bei $-20^{\circ}C$. Farblose Kristalle, Ausb. 6.50 g (92%), Schmp. $120-122^{\circ}C$

IR(KBr): 810, 865, 945, 1030-1120, 1360, 1390, 1465,
1490, 1590, 2960 cm^{-1}

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{NOS}$	Ber.	C 50.71	H 7.38	N 3.94
355.26	Gef.	C 51.01	H 7.58	N 4.08

20) Ethoxy-methoxy-phenylsulfoniumterafluoroborat (30a)

3.12 g (20 mmol) 15a gelöst in 75 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden mit 1.90 g (10 mmol) 16 versetzt. Nach drei Tagen bei Raumtemperatur wird eingeeengt und mit Ether ausgefällt. Das hellgelb gefärbte Öl wird mehrmals mit Ether gewaschen. Ausb. 2.25 g (83%)

IR(Öl): 680, 750, 880, 980-1180, 1305, 1390, 1450, 1580,
2980 cm^{-1}

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{O}_2\text{S}$	Ber.	C 39.73	H 4.81
272.08	Gef.	C 39.11	H 5.17

21) Diethoxy-phenylsulfoniumtetrafluoroborat (30b)

3.40 g (20 mmol) 15b gelöst in 75 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird mit 1.90 g (10 mmol) 16 versetzt. Nach drei Tagen bei Raumtemperatur wird eingeeengt, mit Ether ausgefällt und mehrmals das hellgelb gefärbte Öl mit Ether gewaschen. Ausb. 2.30 g (80%)

IR(Öl): 680, 750, 880, 905, 980-1180, 1305, 1390, 1480,
2980 cm^{-1}

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{O}_2\text{S}$	Ber.	C 41.98	H 5.29
286.11	Gef.	C 41.53	H 5.55

22) Ethoxy-methoxy-p-toluolsulfoniumtetrafluoro-
borat (30c)

1.70 g (10 mmol) 15c gelöst in 50 ml wasserfreiem Methyl-
thylenchlorid werden mit 0.95 g (5 mmol) 16 versetzt.
Nach drei Tagen bei Raumtemperatur wird eingeeengt, das
hellgelb gefärbte Öl mit Ether gewaschen (Ausb. 1.05 g
(73%)) und bei -20°C mehrere Wochen aufbewahrt. Man er-
hält einen Kristallbrei, der auf der Tonplatte abgepreßt
wird. Farblose Kristalle, Ausb. 0.85 g (59%),

Schmp. $25-26^{\circ}\text{C}$

IR(Öl): 650, 700, 810, 890, 980-1180, 1390, 1450, 1595,
2980 cm^{-1}

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{O}_2\text{S}$	Ber.	C 41.98	H 5.29
286.11	Gef.	C 42.30	H 5.43

23) Diethoxy-p-toluolsulfoniumtetrafluoroborat (30d)

3.68 g (20 mmol) 15d gelöst in 50 ml wasserfreiem Methyl-
thylenchlorid werden mit 1.90 g (10 mmol) 16 versetzt.
Aufarbeitung wie unter 22). Ausb. 2.55 g (85%) Öl,
farblose Kristalle Ausb. 1.85 g (62%), Schmp. $28-30^{\circ}\text{C}$

IR(Öl): 650, 810, 880, 980-1180, 1305, 1440, 1595, 2980 cm^{-1}

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{BF}_4\text{O}_2\text{S}$	Ber.	C 44.03	H 5.71
300.14	Gef.	C 44.12	H 5.57

24) Umsetzung von 18g mit Natriumethylat.

Man löst 0.05 g (2 mmol) Natrium in 20 ml wasserfreiem Ethanol und kühlt auf 0°C. Dazu gibt man 0.62 g (2 mmol) 18g gelöst in 5 ml wasserfreiem Ethanol. Es fällt so-
gleich NaBF_4 aus. Nach fünfstündigem Rühren bei 0°C
wird vom anorganischen Salz abgesaugt, das Filtrat mit
Ether extrahiert und die Etherphase über Magnesiumsul-
fat getrocknet. Nach Abzug des Lösungsmittel erhält man
14g als farblose Flüssigkeit. Ausb. 0.38 g (96%)

Die Identifizierung von 14g erfolgte durch einen IR-
Vergleich mit dem nach 1) hergestellten Sulfinamid 14g.

25) Umsetzung von 18g mit Natriumhydroxid.

0.62 g (2 mmol) 18g in 10 ml wasserfreiem Methylenchlo-
rid gelöst, wird mit einer Natriumhydroxid-Lösung versetzt,
die aus 0.08 g Natriumhydroxid in 2 ml Wasser besteht.
Nach drei Tagen bei Raumtemperatur wird das anorganische
Salz abgesaugt und das Filtrat mit Ether extrahiert.
Weitere Aufarbeitung wie unter 24). Ausb. 2.08 g (99%)

26) Umsetzung von 18g mit Triethylamin.

0.62 g (2 mmol) 18g in 10 ml wasserfreiem Methylenchlo-
rid gelöst werden mit 0.20 g (2 mmol) Triethylamin ver-
setzt. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur wird eingeeengt,
das Ammoniumsalz mit Ether ausgefällt und durch IR-Ver-
gleich mit einem Ammoniumsalz, das aus Triethylamin und

und 16 hergestellt wurde, identifiziert.

Ausb. 0.42 g (99%) neben 0.38 g (97%) 14g aus der Etherlösung.

27) Umsetzung von 18g mit Anilin.

Zu einer Lösung von 1.56 g (5 mmol) 18g in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid gibt man 0.93 g (10 mmol) Anilin. Nach drei Tagen bei Raumtemperatur wird mit Ether das Ammoniumsalz 34 ausgefällt, abgetrennt und durch einen IR-Vergleich mit einem Ammoniumsalz, hergestellt aus Ethylamin und Fluoroborsäure, identifiziert. Aus der Etherlösung fällt bei -20°C das farblose Anilid aus. Identifiziert wird das Anilid 32 durch einen IR-Vergleich mit einem aus Benzolsulfinylchlorid und Anilin hergestellten Benzolsulfinsäureanilid.

Ausb. 0.92 g (85%)

Schmp. $103-104^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NOS}$	Ber.	C 66.32	H 5.11	N 6.45	S 14.76
	Gef.	C 66.40	H 5.05	N 6.56	S 15.02

N-Ethylanilin (33) wurde durch ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

28) Umsetzung von 18o mit p-Chloranilin.

Analog 27). Eingesetzt wurden: 3.27 g (10 mmol) 18o in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid und 2.55 g (20 mmol) p-Chloranilin. Ausbeute an Benzolsulfinsäure-p-chloranilid 2.45 g (92%) Schmp. $142-145^{\circ}\text{C}$

$C_{13}H_{12}ClNOS$	Ber.	C 58.75	H 4.55	N 5.28	S 12.06
265.76	Gef.	C 59.00	H 4.52	N 5.21	S 12.37

29) Umsetzung von 14g mit Aniliniumtetrafluoroborat.

0.99 g (5 mmol) 14g in 20 ml Methylenchlorid wird mit 0.91 g (5 mmol) Aniliniumtetrafluoroborat (oder 0.47 g (5 mmol) Anilin und einige Tropfen 30% Fluoroborsäure) versetzt. Nach drei Tagen bei Raumtemperatur wird mit Ether das Ammoniumsalz 34 ausgefällt, abgetrennt und das Filtrat auf $-20^{\circ}C$ gekühlt. Es fällt 32 in einer Ausb. 0.98 g (90%) aus.

30) Umsetzung von 30b mit Anilin.

0.57 g (2 mmol) 30b in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid gibt man 0.37 g (4 mmol) Anilin. Nach drei Tagen bei Raumtemperatur wird das Aniliniumsalz mit Ether ausgefällt und man erhält in 88% Ausb. (0.29g) 15b, das durch einen IR-Vergleich mit dem Benzolsulfinsäureethylester, hergestellt nach 2), identifiziert wurde.

31) Bis(diisopropylamino)sulfid (57)

Die Synthese von 57 erfolgte analog der Herstellung von Bis(diethylamino)sulfid⁴⁷.

Zu 80.8 g (800 mmol) Diisopropylamin gelöst in 500 ml wasserfreiem Ether und auf $0^{\circ}C$ gekühlt, wurde tropfenweise 20.6 g (200 mmol) Schwefeldichlorid (frisch dest.)

in 100 ml wasserfreiem Ether gegeben. Nach einer Stunde, nach Beendigung des Tropfvorganges, wird vom ausgefallenen Ammoniumsalz abgesaugt und vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen. Nach zweimaliger Destillation im Hochvakuum erhält man das Sulfid als hellgelbe Flüssigkeit. Sdp. 58-59°C (10^{-2} mm) Ausb. 21.34 g (46%)

32) Bis-(diisopropylamino)-methylsulfoniumfluor-
sulfonat (60a)

Zu 3.42 g (30 mmol) 58a, das auf 0°C gekühlt ist, wird im Verlauf einer Stunde 5.10 g (22 mmol) 57 getropft. Die Reaktionsmischung färbt sich dunkelbraun. Nach einem Tag bei +5°C wird die breiige Mischung in wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und solange mit Aktivkohle digeriert, bis das Sulfoniumsalz bei der Zugabe von wasserfreiem Ether farblos ausfällt.

Aus. 6.75 g (88%) farblose Substanz Schmp. 196-198°C
IR(KBr) : 705, 750, 905, 1020, 1070, 1140, 1195, 1280,
1400, 1480, 2980 cm^{-1}

$\text{C}_{13}\text{H}_{31}\text{FN}_2\text{O}_3\text{S}_2$	Ber.	C 45.06	H 9.02	N 8.07
346.52	Gef.	C 45.36	H 8.89	N 7.77

33) Bis-(diisopropylamino)-ethylsulfoniumfluor-
sulfonat (60b)

Analog 32) Eingesetzt: 2.32 g (10 mmol) 57, 1.92 g
(15 mmol) 58b, Ausb. 2.65 g (74%) farblose Substanz
Schmp. 199-200°C

IR(KBr): 710, 880, 950, 1010, 1055, 1075, 1110, 1150,
1180, 1280, 1370, 1395, 1460, 2970 cm⁻¹

C ₁₄ H ₃₃ FN ₂ O ₃ S ₂	Ber.	C 46.63	H 9.22	N 7.77
360.55	Gef.	C 46.32	H 8.85	N 7.53

34) Diisopropyl-isopropyl-diamino-phenylsulfonium-
tetrafluoroborat (65a)

3.14 g (15 mmol) 64 werden in 75 ml wasserfreiem Me-
thylenchlorid auf -78°C gekühlt und 2.31 g (15 mmol)
40 dazugegeben. 40 löst sich in ca 10 Minuten auf und
dann gibt man 0.89 g (15 mmol) Isopropylamin dazu. Nach
ca 15 Minuten fällt ein farbloser Niederschlag aus. Man
rührt drei Stunden bei -78°C, gibt 2.93 g (15 mmol) AgBF₄
dazu und läßt auf Raumtemperatur kommen. Das ausgefallene
Silberchlorid wird abfiltriert und das Filtrat eingeeengt.
Mit Tetrahydrofuran/Ether erhält man einen festen Rück-
stand, der aus Ether/Methylenchlorid umkristallisiert
wird (bei -20°C). Es muß darauf geachtet werden, daß
sämtliches Silberchlorid entfernt wird, was nur schwer
gelingt. Ausb. 1.64 g (32%) farblose Kristalle
Schmp. 127-128°C

IR(KBr): 700, 760, 880, 960, 1020-1160, 1370, 1400,
1445, 1460, 2970, 3220 cm^{-1}

Zur Analyse wurde 65a in wenig Acetonitril gelöst und mit einer gesättigten Natriumperchloratlösung versetzt. Mit dem daraus erhaltenen Sulfoniumperchlorat wurde die Analyse durchgeführt.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{ClN}_2\text{O}_4$	Ber.	C 50.69	H 7.66	N 7.88
355.41	Gef.	C 50.29	H 7.43	N 7.93

35) Tert-Butyl-diisopropyl-diamino-phenylsulfonium-tetrafluoroborat (65b)

Analog 34). Eingesetzt: 3.14 g (15 mmol) 64, 2.31 g (15 mmol) 40, 1.10 g (15 mmol) tert-Butylamin, 2.93 g (15 mmol) AgBF_4

Ausb. 0.30 g (11%) farblose Kristalle Schmp. 108-110°C
IR(KBr): 680, 715, 770, 870, 980, 995, 1020-1180, 1375,
1410, 1460, 1480, 1610, 2960, 3200 cm^{-1}

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{BF}_4\text{N}_2\text{S}$	Ber.	C 52.17	H 7.94	N 7.61
368.30	Gef.	C 51.27	H 8.04	N 7.45

36) Diethyl-diisopropyl-diamino-phenylsulfonium-tetrafluoroborat (65c)

Analog 34). Eingesetzt: 3.14 g (15 mmol) 64, 2.31 g (15 mmol) 40, 1.10 g (15 mmol) Diethylamin, 2.93 g (15 mmol) AgBF_4 . Hier fällt nach der Zugabe des Amins kein Niederschlag aus. Ausb. 0.45 g (25%) farblose Kristalle Schmp. 155-157°C

IR(KBr): 685, 700, 750, 865, 945, 1020-1180, 1300, 1365,
1390, 1440, 1470, 2970 cm^{-1}

$C_{16}H_{29}BF_4N_2S$	Ber.	C 52.17	H 7.94	N 7.61
368.30	Gef.	C 51.19	H 7.94	N 7.34

37) Die Sulfensäureamide 95 wurden durch Umsetzung der Sulfenylchloride mit Aminen erhalten^{41,42}.

38) Die Sulfencarbonsäureamide 99 wurden durch Umsetzung der Sulfenylchloride mit Carbonsäureamiden erhalten³¹.

39) Die Sulfensäureester 109 werden aus Sulfenylchloriden und Alkoholen hergestellt⁴².

40) Die N-Chlorcarbonsäureamide 96 wurden nach den üblichen Synthesewegen hergestellt, wobei einige Änderungen vorgenommen wurden^{48,49}.

41) N-Chlorbenzamid (96b)

Man leitet in eine Wassersuspension von Benzamid Chlor ein. Da es keine äußeren Anzeichen für eine Beendigung der Reaktion gibt, haben Datta und Ghosh⁴⁹ solange Chlor eingeleitet, bis die Substanz den gewünschten Schmelzpunkt von 116°C ergab. In Abänderung dazu, wurden in zeitlichen Abständen IR-Spektren gemessen und solange Chlor eingeleitet, bis die IR-Spektren keine NH_2 -Absorptionsbanden bei 3180 cm^{-1} und 3380 cm^{-1} mehr enthielt, sondern nur die NH -Absorptionsbande bei 3160 cm^{-1} .

IR(KBr): 700, 760, 880, 960, 1020-1160, 1370, 1400,
1445, 1460, 2970, 3220 cm^{-1}

Zur Analyse wurde 65a in wenig Acetonitril gelöst und mit einer gesättigten Natriumperchloratlösung versetzt. Mit dem daraus erhaltenen Sulfoniumperchlorat wurde die Analyse durchgeführt.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{ClN}_2\text{O}_4$	Ber.	C 50.69	H 7.66	N 7.88
355.41	Gef.	C 50.29	H 7.43	N 7.93

35) Tert-Butyl-diisopropyl-diamino-phenylsulfonium-tetrafluoroborat (65b)

Analog 34). Eingesetzt: 3.14 g (15 mmol) 64, 2.31 g (15 mmol) 40, 1.10 g (15 mmol) tert-Butylamin, 2.93 g (15 mmol) AgBF_4

Ausb. 0.30 g (11%) farblose Kristalle Schmp. 108-110°C
IR(KBr): 680, 715, 770, 870, 980, 995, 1020-1180, 1375,
1410, 1460, 1480, 1610, 2960, 3200 cm^{-1}

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{BF}_4\text{N}_2\text{S}$	Ber.	C 52.17	H 7.94	N 7.61
368.30	Gef.	C 51.27	H 8.04	N 7.45

36) Diethyl-diisopropyl-diamino-phenylsulfonium-tetrafluoroborat (65c)

Analog 34). Eingesetzt: 3.14 g (15 mmol) 64, 2.31 g (15 mmol) 40, 1.10 g (15 mmol) Diethylamin, 2.93 g (15 mmol) AgBF_4 . Hier fällt nach der Zugabe des Amins kein Niederschlag aus. Ausb. 0.45 g (25%) farblose Kristalle Schmp. 155-157°C

IR(KBr): 685, 700, 750, 865, 945, 1020-1180, 1300, 1365,
1390, 1440, 1470, 2970 cm^{-1}

$C_{16}H_{29}BF_4N_2S$	Ber.	C 52.17	H 7.94	N 7.61
368.30	Gef.	C 51.19	H 7.94	N 7.34

37) Die Sulfensäureamide 95 wurden durch Umsetzung der Sulfenylchloride mit Aminen erhalten^{41,42}.

38) Die Sulfencarbonsäureamide 99 wurden durch Umsetzung der Sulfenylchloride mit Carbonsäureamiden erhalten³¹.

39) Die Sulfensäureester 109 werden aus Sulfenylchloriden und Alkoholen hergestellt⁴².

40) Die N-Chlorcarbonsäureamide 96 wurden nach den üblichen Synthesewegen hergestellt, wobei einige Änderungen vorgenommen wurden^{48,49}.

41) N-Chlorbenzamid (96b)

Man leitet in eine Wassersuspension von Benzamid Chlor ein. Da es keine äußeren Anzeichen für eine Beendigung der Reaktion gibt, haben Datta und Ghosh⁴⁰ solange Chlor eingeleitet, bis die Substanz den gewünschten Schmelzpunkt von 116°C ergab. In Abänderung dazu, wurden in zeitlichen Abständen IR-Spektren gemessen und solange Chlor eingeleitet, bis die IR-Spektren keine NH_2 -Absorptionsbanden bei 3180 cm^{-1} und 3380 cm^{-1} mehr enthielt, sondern nur die NH -Absorptionsbande bei 3160 cm^{-1} .

des N-Chlorbenzamides. Außerdem wurde nicht umkristallisiert, da sich dabei eine teilweise Zersetzung unter Schwarzfärbung ergab. Die Umsetzung erfolgt praktisch quantitativ und das N-Chlorbenzamid ist nach Trocknen auch ohne Umkristallisation genügend rein, wie eine Elementaranalyse bestätigte.

Farblose Substanz Schmp. 116°C (Lit.⁴⁹ 116°C)

$\text{C}_7\text{H}_6\text{ClNO}$ Ber. C 54.02 H 3.89 N 9.00

155.67 Gef. C 54.69 H 3.92 N 8.85

42) N-Chlor-p-chlorbenzamid (96c)

Analog 41) Eingesetzt: p-Chlorbenzamid

p-Chlorbenzamid NH_2 -Absorptionsbanden $3180/3370\text{ cm}^{-1}$

96c NH-Absorptionsbande 3170 cm^{-1}

Schmp. $192-193^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁵⁰ $194-195^{\circ}\text{C}$) Farblose Substanz

43) N-Chlor-p-nitrobenzamid (96d)

Analog 41) Eingesetzt: p-Nitrobenzamid

p-Nitrobenzamid NH_2 -Absorptionsbanden $3320/3420\text{ cm}^{-1}$

96d NH-Absorptionsbande 3170 cm^{-1}

Schmp. $192-193^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁵⁰ $200-202^{\circ}\text{C}$) Hellgelbe Substanz

44) N.N'-Dichlor-dichlormalonsäurediamid (113a)

In eine Wassersuspension von Malonsäurediamid leitet man einen raschen Chlorstrom ein. Es entsteht zunächst

das Dichlormalonsäurediamid, wie eine entnommene Substanzprobe zeigt.

Dichlormalonsäurediamid NH_2 -Absorptionsbd. $3120/3280 \text{ cm}^{-1}$

$\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$	Ber.	C 21.07	H 2.36	N 16.38
---	------	---------	--------	---------

205.44	Gef.	C 21.34	H 2.33	N 16.28
--------	------	---------	--------	---------

Erst dann entsteht bei fortdauernder Chlorierung quantitativ 113a als farblose Substanz. Schmp. 130°C

113a NH-Absorptionsbande 3170 cm^{-1}

$\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2$	Ber.	C 15.02	H 0.84	N 11.68
---	------	---------	--------	---------

239.90	Gef.	C 15.52	H 0.94	N 11.70
--------	------	---------	--------	---------

45) N.N'-Dichlor-dimethylmalonsäurediamid (113b)

In eine Wassersuspension von Dimethylmalonsäurediamid wird Chlor eingeleitet. Die in zeitlichen Abständen gemessenen IR-Spektren bestimmen die Dauer der Einleitung (analog 41). Schmp. 235°C

Dimethylmalonsäurediamid NH_2 -Absorptionsbd. $3200/3400 \text{ cm}^{-1}$

113b NH-Absorptionsbd. 3150 cm^{-1}

$\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$	Ber.	C 30.17	H 4.05	N 14.07
---	------	---------	--------	---------

199.04	Gef.	C 31.14	H 4.35	N 14.17
--------	------	---------	--------	---------

46) N,N'-Dibenzoyl-benzolsulfinsäureamidin (98a)

a) Syntheseweg 1

1.15 g (5 mmol) 99b und 1.00 g (10 mmol) Triethylamin werden in 35 ml wasserfreiem Acetonitril vorgelegt und eine Lösung von 0.78 g (5 mmol) 96b in 50 ml wasserfreiem Acetonitril zugetropft. Die Lösung färbt sich gelb und es fällt nach wenigen Minuten ein farbloser watti-ger Niederschlag aus. Nach einem Tag wird eingeeengt, der erhaltene Rückstand mit Ether aufgeschlämmt und zur Ent-fernung des Ammoniumsalzes mit Wasser gewaschen. Umkri-stallisiert wird aus Benzol, man bekommt eine farblose wattige Substanz mit einem Zers.-P. 145-146°C.

Ausb. 0.78 g (45%)

IR(KBr): 680, 710, 745, 780, 800, 840, 1025, 1065, 1085, 1130, 1175, 1240, 1300, 1330, 1540, 1590, 1680, 2800, 3035 cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 8.23-7.20 (16H)_m

C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	Ber.	C 68.94	H 4.63	N 8.04	S 9.20
348.42	Gef.	C 69.04	H 4.72	N 8.22	S 9.39

b) Syntheseweg 2

Zu 0.36 g (2 mmol) 95b in 25 ml Acetonitril wird eine Lösung von 0.47 g (6 mmol) 96b in 30 ml Acetonitril ge-tropft. Die Lösung färbt sich gelb und es fällt ein dicker farbloser Niederschlag aus. Aufarbeitung analog a). Ausb. 0.54 g (78%) Zers.-P. 145°C

c) Syntheseweg 4

Man legt 0.39 g (2.5 mmol) 109a in 25 ml Acetonitril vor und tropft dazu eine Lösung von 0.78 g (5 mmol) 96b in 50 ml Acetonitril. Nach einem Tag fällt das Sulfinamid aus.

Ausb. 0.45 g (52%) Zers.-P. 145-146°C

47) N-Acetyl-N'-benzoyl-benzolsulfinsäureamidin (98b)

a) Syntheseweg 1

Man legt 1.15 g (5 mmol) 99b und 1.00 g (10 mmol) Triethylamin in 25 ml wasserfreiem Acetonitril vor und tropft dazu eine Lösung von 0.42 g (5 mmol) 96a in 25 ml wasserfreiem Acetonitril. Nach einem Tag wird die Lösung eingeeengt, der Rückstand mit wenig Ether aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Umkristallisiert wird aus Benzol/Methanol. Ausb. 0.50 g (35%) farblose Substanz Zers.-P. 136-137°C

IR(KBr): 685, 715, 755, 820, 935, 990, 1025, 1065, 1125, 1165, 1220, 1295, 1325, 1445, 1470, 1535, 1590, 1600, 2830, 3060 cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 8.33-7.27 (11H)m, δ = 2.25 (3H)s

C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	Ber.	C 62.92	H 4.93	N 9.78	S 11.20
286.35	Gef.	C 63.07	H 4.87	N 9.65	S 11.03

b) Syntheseweg 1

Analog 47a) Eingesetzt: 0.17 g (1 mmol) 99a, 0.25 g (2.5 mmol) Triethylamin, 0.16 g (1 mmol) 96b

Ausb. 0.09 g (32%) Zers.-P. 135-137°C Mischzers.-P. 136-137°C

48) N-Benzoyl-N'-p-nitrobenzoyl-benzolsulfinsäure-amidin (98c)

a) Syntheseweg 1

Zu 0.46 g (2 mmol) 99b und 0.50 g (5 mmol) Triethylamin in 50 ml wasserfreiem Acetonitril tropft man eine Lösung von 0.40 g (2 mmol) 96d in 100 ml wasserfreiem Acetonitril. Nach einer halben Stunde fällt ein flockiger Niederschlag aus. Nach einem Tag wird analog 46a) aufgearbeitet. Der farblose flockige Niederschlag wird aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.12 g (15%)

Zers.-P. 170-171°C

IR(KBr): 680, 720, 750, 780, 850, 870, 1010, 1020, 1065, 1080, 1100, 1130, 1170, 1240, 1320, 1410, 1450, 1520, 1550, 1580, 1690, 2800, 3060 cm⁻¹

C ₂₀ H ₁₅ N ₃ O ₄ S	Ber.	C 61.05	H 3.85	N 10.68	S 8.15
383.41	Gef.	C 60.89	H 3.73	N 10.64	S 7.92

b) Syntheseweg 3

Zu 0.18 g (1 mmol) 95b in 20 ml Acetonitril tropft man eine Lösung von 0.23 g (1.5 mmol) 96b und 0.30 g (1.5 mmol) 96d in 150 ml Acetonitril. Es fällt ein dicker Niederschlag aus. Nach einem Tag wird eingeeengt, mit Ether aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Reaktionsgemisch wird in einem 2:1 Gemisch von Essigester/Benzol gelöst und über die Säule (s. verwendete Geräte) getrennt. 98c wird dabei als erste Fraktion erhalten. Ausb. 0.13 g (35%) Zers.-P. 170-171°C

49) N-Benzoyl-N'-p-chlorbenzoyl-benzolsulfinsäure-
amidin (98d)

a) Syntheseweg 1

Zu 1.32 g (5 mmol) 99c und 1.00 g (10 mmol) Triethylamin in 30 ml wasserfreiem Acetonitril wird eine Lösung von 0.78 g (5 mmol) 96b in 100 ml wasserfreiem Acetonitril getropft. Nach einem Tag wird eingeeengt, mit Ether aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Umkristallisiert wird aus Benzol/Essigester.

Ausb. 0.98 g (50%) flockige farblose Substanz

Zers.-P. 148-149°C

IR(KBr): 680, 710, 745, 760, 840, 1010, 1025, 1090, 1130, 1170, 1250, 1330, 1430, 1450, 1540, 1590, 1680, 2800, 3060 cm⁻¹

$C_{20}H_{15}ClN_2O_2S$	Ber.	C 62.77	H 3.96	N 7.32	S 8.38
382.87	Gef.	C 62.83	H 3.98	N 7.11	S 8.30

b) Syntheseweg 1

Analog 49a) Eingesetzt: 0.23 g (1 mmol) 99b und 0.20 g (2 mmol) Triethylamin in 20 ml wasserfreiem Acetonitril, 0.19 g (1 mmol) 96c in 50 ml wasserfreiem Acetonitril. Ausb. 0.19 g (50%) Zers.-P. 149-150°C Mischzers.-P 148-150°C

c) Syntheseweg 3

Zu 0.18 g (1 mmol) 95b in 20 ml Acetonitril tropft man eine Lösung von 0.23 g (1.5 mmol) 96b und 0.23 g (1.5 mmol) 96c in 50 ml Acetonitril. Es wird wie unter 48b) aufgearbeitet und getrennt. Die zweite Fraktion enthält 98d, Ausb. 0.20 g (53%) Zers.-P. 149°C (Die erste Fraktion enthält 98a Ausb. 0.03 g (20%)).

50) N-Acetyl-N'-p-chlorbenzoyl-benzolsulfinsäure-
amidin (98e)

Syntheseweg 1

Analog 46a) Eingesetzt: 0.33 g (2 mmol) 99a und 0.50 g (5 mmol) Triethylamin in 30 ml wasserfreiem Acetonitril, 0.38 g (2 mmol) 96c in 50 ml wasserfreiem Acetonitril. Nach kurzer Zeit fällt ein Niederschlag aus. Umkristallisiert wird aus Benzol/Methanol

Ausb. 0.29 g (45%) flockige farblose Substanz

Zers.-P. 165-166°C

IR(KBr): 685, 730, 750, 760, 820, 990, 1015, 1090,
1130, 1180, 1225, 1340, 1440, 1535, 1590, 1690, 2810,
3050 cm^{-1}

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$	Ber.	C 56.16	H 4.08	N 8.73	S 10.00
320.80	Gef.	C 56.52	H 4.08	N 8.57	S 10.10

5¹) N-Acetyl-N'-p-nitrobenzoyl-benzolsulfinsäure-
amidin (98f)

Syntheseweg 1

Zu einer Lösung aus 0.34 g (2 mmol) 99a und 0.50 g (5 mmol) Triethylamin in 30 ml wasserfreiem Acetonitril tropft man 0.40 g (2 mmol) 96d in 75 ml wasserfreiem Acetonitril. Aufarbeitung wie bei 46a). Umkristallisiert wird aus Benzol/Essigester. Farblose wattige Substanz Ausb. 0.12 g (18%) Zers.-P. 155-157°C

IR(KBr): 685, 720, 750, 790, 840, 850, 880, 1020, 1090, 1200, 1250, 1340, 1450, 1530, 1580, 1690, 3030 cm^{-1}

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$	Ber.	C 54.37	H 3.95	N 12.68
331.34	Gef.	C 54.64	H 3.65	N 12.41

5²) N,N'-Di-p-chlorbenzoyl-benzolsulfinsäureamidin (98g)

a) Syntheseweg 1

Zu 1.05 g (4 mmol) 99c und 1.00 g (10 mmol) Triethylamin in 100 ml wasserfreiem Acetonitril tropft man 0.70 g (4 mmol) 96c in 100 ml wasserfreiem Acetonitril. Nach

wenigen Minuten bildet sich ein farbloser Niederschlag. Aufarbeitung analog 46a). Umkristallisiert wird aus Benzol/Essigester, man erhält eine farblose Substanz.

Ausb. 0.80 g (48%) Zers.-P 159-161°C

IR(KBr): 680, 760, 850, 1015, 1090, 1170, 1250, 1320, 1420, 1540, 1590, 1680, 2800, 3050 cm⁻¹

C ₂₀ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₂ S	Ber.	C 57.56	H 3.38	N 6.72	S 7.69
417.31	Gef.	C 57.68	H 3.32	N 6.51	S 7.74

b) Syntheseweg 2

Zu einer Lösung von 0.36 g (2 mmol) 95b in 30 ml Acetonitril tropft man eine Lösung von 1.14 g (6 mmol) 96c in 100 ml Acetonitril. Es bildet sich sofort ein dicker Niederschlag. Aufarbeitung wie unter 46a). Ausb. 0.57 g (68%) Zers.-P. 159-160°C

53) N-p-Chlorbenzoyl-N'-p-nitrobenzoyl-benzolsulfinsäureamidin (98h)

a) Syntheseweg 1

Zu 0.79 g (3 mmol) 99c und 0.50 g (5 mmol) Triethylamin in 60 ml wasserfreiem Acetonitril tropft man 0.60 g (3 mmol) 96d in 100 ml wasserfreiem Acetonitril. Es bildet sich ein Niederschlag. Aufarbeitung wie bei 46a). Umkristallisiert wird die wattige Substanz aus Benzol/Essigester. Ausb. 0.53 g (41%) Zers.-P. 152-154°C

IR(KBr): 680,720, 745, 845, 860,1010, 1090, 1130, 1165,
1250, 1320, 1430, 1520, 1590, 1660, 1690, 2800, 3060 cm^{-1}
 $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{S}$ Ber. C 56.14 H 3.30 N 9.82 S 7.49
427.86 Gef. C 56.43 H 3.34 N 9.52 S 7.62

b) Syntheseweg 3

Zu 0.18 g (1 mmol) 95b in 20 ml Acetonitril tropft man
0.29 g (1.5 mmol) 96c und 0.30 g (1.5 mmol) 96d in 100
ml Acetonitril. Nach 5 Minuten bildet sich ein flock-
iger Niederschlag. Nach einem Tag wird abgesaugt und
man bekommt direkt 98h. Ausb. 0.30 g (70%)
Zers.-P. 153-154°C

54) N.N'-Di-p-nitrobenzoyl-benzolsulfinsäureamidin (98i)

Syntheseweg 2

Zu 0.91 g (5 mmol) 95b in 50 ml Acetonitril tropft man
3.03 g (15 mmol) 96d in 250 ml Acetonitril. Es bildet
sich nach kurzer Zeit ein dicker Niederschlag. Aufarbei-
tung wie unter 46a). Umkristallisiert wird aus Essig-
ester. Farblose Substanz Ausb. 2.01 g (92%)
Zers.-P. 186-187°C

IR(KBr): 680, 715, 750, 780, 850, 870, 1010, 1080,
1100, 1130, 1160, 1250, 1320, 1340, 1450, 1515, 1560,
1600, 1660, 1690, 2800, 3080 cm^{-1}

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}$ Ber. C 54.79 H 3.22 N 12.78 S 7.31
437.40 Gef. C 54.77 H 3.44 N 12.63 S 7.04

55) N.N'-Dibenzoyl-p-toluolsulfinsäureamidin (98j)

a) Syntheseweg 1

Zu 1.22 g (5 mmol) 99e und 1.00 g (10 mmol) Triethylamin in 50 ml wasserfreiem Acetonitril tropft man 0.78 g (5 mmol) 96b, gelöst in 50 ml wasserfreiem Acetonitril. Nach ein paar Minuten fällt ein Niederschlag aus. Nach einem Tag wird eingeengt, mit wenig Ether aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Umkristallisiert wird aus Benzol. Farblose flockige Substanz Ausb. 0.65 g (36%) Zers.-P. 147-148°C

IR(KBr): 690, 710, 780, 810, 840, 940, 1025, 1070, 1085, 1130, 1175, 1240, 1300, 1330, 1420, 1490, 1540, 1590, 1680, 2800, 3060 cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.33-7.22 (15H)m, δ = 2.40 (3H)s

C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	Ber.	C 69.59	H 5.00	N 7.73	S 8.85
	Gef.	C 69.37	H 5.06	N 7.73	S 9.05

b) Syntheseweg 2

Zu 0.39 g (2 mmol) 95c in 30 ml Acetonitril tropft man 0.93 g (6 mmol) 96b in 50 ml Acetonitril. Nach kurzer Zeit fällt ein dicker Niederschlag aus. Nach einem Tag wird wie bei 55a) aufgearbeitet. Ausb. 0.55 g (76%) Zers.-P. 147-148°C

c) Syntheseweg 4

Man legt 0.42 g (2.5 mmol) 109b in 25 ml Acetonitril vor und tropft dazu eine Lösung von 0.78 g (5 mmol) 96b in 50 ml Acetonitril. Nach einem Tag fällt das Sulfinamidin aus. Es wird eingeeengt und abgesaugt.

Ausb. 0.50 g (55%) Ters.-P. 146-148°C

56) N-Acetyl-N'-benzoyl- p-toluolsulfinsäureamidin (98k)

Syntheseweg 1

Zu 0.91 g (5 mmol) 99d und 1.00 g (10 mmol) Triethylamin in 50 ml wasserfreiem Acetonitril tropft man 0.78 g (5 mmol) 96b in 50 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst.

Nach einem Tag wird wie bei 55a) aufgearbeitet. Umkristallisiert wird die farblose faserige Substanz aus Benzol. Ausb. 0.75 g (50%) Zers.-P. 135-137°C

IR(KBr): 630, 710, 810, 820, 850, 990, 1020, 1065, 1125, 1170, 1220, 1295, 1330, 1450, 1490, 1550, 1590, 1710, 2820, 3050 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.43-7.22 (10H)m, δ = 2.40 (3H)s,
 δ = 2.25 (3H)s

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	Ber.	C 63.94	H 5.37	N 9.33	S 10.69
	Gef.	C 63.87	H 5.17	N 9.48	S 10.50

57) N-Benzoyl-N'-p-chlorbenzoyl-p-toluolsulfinsäure-
amidin (98l)

a) Syntheseweg 1

Zu 0.56 g (2 mmol) 99f und 0.50 g (5 mmol) Triethyl-
amin in 50 ml wasserfreiem Acetonitril tropft man eine
Lösung von 0.31 g (2 mmol) 96b in 30 ml wasserfreiem
Acetonitril. Nach einem Tag wird eingeeengt, abgesaugt
und die wattige farblose Substanz aus Benzol/Essigester
umkristallisiert. Ausb. 0.30 g (38%) Zers.-P. 168-170°C
IR(KBr): 710, 755, 805, 830, 1010, 1085, 1130, 1165,
1240, 1320, 1420, 1450, 1540, 1590, 1670, 3050 cm⁻¹

C ₂₁ H ₁₆ ClN ₂ O ₂ S	Ber.	C 63.71	H 4.07	N 7.08	S 8.10
395.89	Gef.	C 64.04	H 4.50	N 6.99	S 7.97

b) Syntheseweg 3

Zu 0.20 g (1 mmol) 95c in 20 ml Acetonitril tropft man
eine Lösung von 0.23 g (1.5 mmol) 96b und 0.29 g (1.5
mmol) 96c in 100 ml Acetonitril. Nach einem Tag wird
eingeeengt, abgesaugt und in Essigester/Benzol (2:1) ge-
löst und über die Säule (s. Verwendete Geräte) getrennt.
Als zweite Fraktion erhält man 98l. Ausb. 0.16 g (40%)
Zers.-P. 168-169°C (Als erste Fraktion erhält man 98j
Ausb. 0.04 g (23%)).

58) N.N'-Diacetyl-p-toluolsulfinsäureamidin (98m)

Syntheseweg 2

0.97 g (5 mmol) 95c in 50 ml Acetonitril wird auf -35°C gekühlt und 1.40 g (15 mmol) 96a in 50 ml Acetonitril dazugetropft. Nach zwei Tagen bei -20°C saugt man den ausgefallenen farblosen kristallinen Niederschlag und kristallisiert aus Benzol/Methanol um.

Ausb. 0.24 g (30%) Zers.-P. $104-106^{\circ}\text{C}$

IR(KBr): 820, 995, 1090, 1120, 1185, 1220, 1320, 1360, 1450, 1530, 1575, 1590, 1700, 2650, 2780, 2980 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.77-7.12$ (5H)m, $\delta = 2.43$ (3H)s,

$\delta = 2.18$ (3H)s

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	Ber.	C 55.44	H 5.92	N 11.76	S 13.46
238.29	Gef.	C 55.49	H 5.96	N 11.62	S 13.29

59) N.N'-Dichlorbenzoyl-p-toluolsulfinsäureamidin (98n)

Syntheseweg 2

Zu 0.29 g (1.5 mmol) 95c in 25 ml Acetonitril tropft man eine Lösung von 0.86 g (4.5 mmol) 96c in 100 ml Acetonitril. Nach ein paar Minuten fällt ein dicker Niederschlag aus. Nach einem Tag wird wie unter 55a) aufgearbeitet. Farblose flockige Substanz Ausb. 0.57 g (88%) Zers.-P. $162-163^{\circ}\text{C}$

IR(KBr): 685, 725, 760, 810, 860, 1015, 1090, 1130, 1165, 1250, 1330, 1430, 1485, 1550, 1680, 2800, 3060 cm^{-1}

$C_{21}H_{16}ClN_2O_2S$	Ber.	C 58.47	H 3.74	N 6.50	S 7.43
431.34	Gef.	C 58.19	H 3.85	N 6.48	S 7.41

60) N-p-Chlorbenzoyl-N'-p-nitrobenzoyl-p-toluol-
sulfinsäureamidin (98o)

a) Syntheseweg 1

Zu 0.83 g (3 mmol) 99f und 0.50 g (5 mmol) Triethylamin in 50 ml wasserfreiem Acetonitril tropft man 0.60 g (3 mmol) 96d in 100 ml wasserfreiem Acetonitril. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus. Nach einem Tag wird eingeengt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Benzol/Essigester umkristallisiert. Farblose Substanz
Ausb. 0.59 g (45%) Zers.-P. 148-149°C

IR(KBr): 720, 810, 850, 1015, 1090, 1250, 1330, 1430, 1520, 1590, 1690, 3060 cm^{-1}

$C_{21}H_{16}ClN_3O_4S$	Ber.	C 57.08	H 3.65	N 9.51	S 7.26
441.89	Gef.	C 57.35	H 3.75	N 9.71	S 7.07

b) Syntheseweg 3

Zu 0.20 g (1 mmol) 95c in 30 ml Acetonitril tropft man eine Lösung von 0.29 g (1.5 mmol) 96c und 0.30 g (1.5 mmol) 96d in 100 ml Acetonitril. Es fällt ein dicker Niederschlag aus. Nach einem Tag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man erhält direkt das Sulfinamidin 98o in einer Ausbeute von 0.29 g (66%) und einem Zers.-P. von 148-149°C.

61) N.N'-Di-p-nitrobenzoyl-p-toluolsulfinsäure-
amidin (98p)

Syntheseweg 2

Zu 0.30 g (1.5 mmol) 95c in 20 ml Acetonitril tropft man 0.90 g (4.5 mmol) 96d in 150 ml Acetonitril. Es fällt ein voluminöser Niederschlag aus. Nach einem Tag wird eingeeengt, mit Ether aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Umkristallisiert wird aus Essigester/Benzol. Farblose wattige Substanz Ausb. 0.48 g (71%)
Zers.-P. 168-169°C

IR(KBr): 720, 780, 810, 850, 870, 1010, 1080, 1250,
1350, 1440, 1530, 1600, 1685, 2800, 3080 cm^{-1}

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}$	Ber.	C 55.74	H 3.57	N 12.38	S 7.09
452.44	Gef.	C 55.66	H 3.55	N 12.18	S 6.89

62) N.N'-Dibenzoyl-p-nitrobenzolsulfinsäureamidin (98q)

a) Syntheseweg 1

Zu 0.69 g (2.5 mmol) 99g und 0.50 g (5 mmol) Triethylamin in 50 ml wasserfreiem Acetonitril tropft man 0.39 g (2.5 mmol) 96b in 50 ml wasserfreiem Acetonitril. Es fällt ein Niederschlag aus. Nach einem Tag wird eingeeengt, mit Ether aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Umkristallisiert wird aus Essigester/Benzol. Farblose Substanz Ausb. 0.69 g (70%)
Zers.-P. 144-145°C

IR(KBr): 710, 740, 800, 850, 1010, 1020, 1065, 1130,
1170, 1240, 1290, 1340, 1415, 1450, 1525, 1595, 1685,
2800, 3050, 3100 cm^{-1}

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$	Ber.	C 61.05	H 3.85	N 10.85	S 8.15
393.41	Gef.	C 61.16	H 3.84	N 10.52	S 8.20

b) Syntheseweg 2

Zu 0.12 g (0.5 mmol) 95d in 30 ml Acetonitril tropft man 0.23 g (1.5 mmol) 96b in 30 ml Acetonitril. Es fällt ein dicker Niederschlag aus. Aufarbeitung wie bei 62a). Ausb. 0.34 g (86%) Zers.-P. 145°C

63) N-Benzoyl-N'-p-chlorbenzoyl-p-nitrobenzolsulfinsäureamidin (98r)

Syntheseweg 1

Zu 0.55 g (2 mmol) 99g und 0.50 g (5 mmol) Triethylamin in 50 ml wasserfreiem Acetonitril tropft man 0.38 g (2 mmol) 96c in 50 ml wasserfreiem Acetonitril. Nach einem Tag wird einrotiert und der ölige Rückstand mit Ether/Acetonitril als Feststoff erhalten. Nach Absaugen und Waschen mit Wasser wird aus Benzol/Essigester umkristallisiert. Farblose Substanz Ausb. 0.10 g (12%) Zers.-P. 169-171°C

IR(KBr): 730, 740, 760, 850, 1010, 1090, 1165, 1230, 1330, 1420, 1450, 1525, 1580, 1680, 3100 cm^{-1}

$C_{20}H_{14}ClN_3O_4S$	Ber.	C 56.14	H 3.30	N 9.82	S 7.49
427.86	Gef.	C 55.92	H 3.23	N 9.75	S 7.43

64) N.N'-Di-p-chlorbenzoyl-p-nitrobenzolsulfinsäure-
amidin (98s)

Syntheseweg 2

Zu 0.45 g (2 mmol) 95d in 30 ml Acetonitril tropft man 1.14 g (6 mmol) 96c in 150 ml Acetonitril. Es fällt ein dicker Niederschlag aus. Nach einem Tag wird eingengt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Benzol/Essigester umkristallisiert. Farblose wattige Substanz
Ausb. 0.48 g (52%) Zers.-P. 176-178°C

IR(KBr): 680, 720, 730, 740, 760, 850, 1010, 1090, 1130, 1165, 1250, 1340, 1430, 1485, 1525, 1590, 1680, 2800, 3100 cm^{-1}

$C_{20}H_{13}Cl_2N_3O_4S$	Ber.	C 51.96	H 2.83	N 9.09	S 6.94
462.30	Gef.	C 51.87	H 3.01	N 8.81	S 6.78

65) N.N'-Di-p-nitrobenzoyl-p-nitrobenzolsulfinsäure-
amidin (98t)

Syntheseweg 2

Zu 0.23 g (1 mmol) 95d in 30 ml Acetonitril tropft man 0.60 g (3 mmol) 96d in 100 ml Acetonitril. Es fällt ein voluminöser Niederschlag aus. Nach einem Tag wird eingengt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der flockige Niederschlag wird aus Benzol/Methanol umkristal-

lisiert. Ausb. 0.24 g (50%) Zers.-P. 196-198°C

IR(KBr): 680, 720, 740, 780, 850, 1010, 1070, 1105,
1240, 1350, 1430, 1530, 1595, 1680, 3100 cm⁻¹

C ₂₀ H ₁₃ N ₅ O ₈ S	Ber.	C 49.69	H 2.71	N 14.49	S 6.63
483.41	Gef.	C 49.71	H 2.84	N 14.25	S 6.42

66) N.N'-Bis-(p-toluolsulfenyl)-malonsäurediamid (116)

In 50 ml wasserfreiem Chloroform löst man 1.60 g (10 mmol) 115, 1.02 g (10 mmol) Malonsäurediamid und 1.58 g (10 mmol) Pyridin und rührt einen Tag bei Raumtemperatur. Es fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert wird.

Ausb. 0.51 g (15%) Zers.-P. 205-207°C

IR(KBr): 625, 800, 880, 1015, 1105, 1180, 1350, 1390,
1490, 1590, 1650, 1690, 3180, 3300, 3400 cm⁻¹

C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂	Ber.	C 58.93	H 5.24	N 8.09
346.46	Gef.	C 59.26	H 5.36	N 8.06

67) N-Benzoyl-N'-diisopropyl-benzolsulfinsäure-amidin (117)

Man legt 0.63 g (3 mmol) 95b und 0.30 g (3 mmol) Triethylamin in 80 ml wasserfreiem Methylenchlorid vor und kühlt auf -78°C. Dazu gibt man 0.47 g (3 mmol) 96b, das sich in ca 20 Minuten auflöst. Man rührt noch 5 Stunden bei -78°C und läßt dann auf Raumtemperatur

Nun wird eingeengt, der feste Rückstand mit wenig Ether aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Der feinkristalline Niederschlag wird aus Ether/Methylenchlorid bei -20°C umkristallisiert. Ausb. 0.20 g (21%)

Schmp. $134-135^{\circ}\text{C}$

IR(KBr): 680, 695, 710, 750, 790, 830, 860, 880, 950, 1020, 1065, 1110, 1170, 1285, 1310, 1355, 1385, 1450, 1460, 1480, 1550, 1620, 2970, 3060 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.48-7.05$ (11H)_m und ein AX_3Y_3 -Spinsystem mit $J = 3.68$ (2H_A), $J = 1.40$ (6H_X), $\delta = 1.17$ (6H_Y),

$J_{\text{AX}} = J_{\text{AY}} = 6.4\text{ Hz}$

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OS}$	Ber.	C 68.31	H 7.64	N 8.85	S 10.13
316.46	Gef.	C 68.92	H 7.24	N 8.75	S 9.88

D

Zusammenfassung

1. Stabile Alkoxyamino- und Dialkoxysulfoniumtetrafluoroborate erhält man durch Umsetzung von Sulfinamiden und Sulfinsäureestern mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat. Der Angriff des Alkylierungsmittel erfolgt, wie durch eingehende Strukturuntersuchung geklärt wurde, am Sauerstoffatom der Sulfinsäurederivate (Kap. 1.2 und 1.3).
2. Anhand diastereotoper Gruppen in den Alkoxyamino- und Dialkoxysulfoniumtetrafluoroboraten wird die pyramidale Anordnung der drei Liganden am Schwefelatom nachgewiesen (Kap. 1.4).
3. Die Alkoxyamino- und Dialkoxysulfoniumtetrafluoroborate sind nicht hydrolyseempfindlich, haben im allgemeinen niedrige Schmelzpunkte und zeigen beim Erhitzen hohe Stabilität. Sie sind starke Alkylierungsmittel, wobei sich Sulfinsäurederivate bilden (Kap. 1.5 und 1.6).
4. Aus Bis(diisopropylamino)sulfid erhält man durch Umsetzung mit Fluorsulfonsäurealkylestern Diaminosulfoniumfluorsulfonate: Dabei wird das Schwefelatom des Sulfids alkyliert. Die Liganden am Schwefelatom dieser Sulfoniumsalze haben ebenso wie in den Alkoxyamino- und Dialkoxysulfoniumsalzen pyramidale Anordnung (Kap. 2.2).

5. Diaminosulfoniumsalze mit verschiedenen Aminoresten erhält man durch Umsetzung eines sekundären Sulfenamids mit 1-Chlorbenzotriazol, primären oder sekundären Aminen und Silber-tetrafluoroborat (Kap. 2.3).
6. Durch Deprotonierung von Diisopropyl-isopropyl-diamino-phenylsulfonium-tetrafluoroborat bekommt man in Lösung ein bisher unbeschriebenes Sulfinamidin, das nur mehr Isopropylsubstituenten an den Stickstoffatomen besitzt (Kap. 2.4).
7. In der Umsetzung von sekundären Sulfenamiden mit N-Chlorcarbonsäureamiden bei Raumtemperatur wurde ein neuer Weg zur Herstellung von Sulfinamidinen mit gleichen oder verschiedenen Substituenten an den Stickstoffatomen gefunden (Kap. 3.2.1 und 3.2.3).
8. Es konnte gezeigt werden, daß auch Sulfensäureester bei der Reaktion mit N-Chlorcarbonsäureamiden Sulfinamidine bilden (Kap. 3.2.4).
9. Führt man die unter 7 angegebene Umsetzung von N-Diisopropyl-phenylsulfensäureamid mit N-Chlorbenzamid bei -78°C aus, dann addiert sich das

N-Chlorbenzamid nur einmal an das Sulfensäureamid.

Man erhält ein neues Sulfinamidin mit nur einem

Acylrest (Kap. 3.4).

E

Literatur

- 1) H.Meerwein, P.Borner, O.Fuchs, H.J.Sasse, H.Schrodt und J.Spille
Chem. Ber. 89, 2060 (1956)
- 2) H.Bredereck, F.Effenberger und G.Simchen
Chem. Ber. 96, 1350 (1963)
- 3) G.A.Olah, A.T.Ku und J.A.Olah
J. Org. Chem. 35, 3908 (1970)
- 4) H.A.Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 4.Aufl., S.641, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 5) I.B.Douglass und D.A.Koop
J. Org. Chem. 29, 951 (1964)
- 6) H.Bredereck, A.Wagner, E.H.Beck, H.Herlinger und K.G.Kottenhahn
Angew. Chem. 70, 268 (1958)
- 7) J.v.Braun und W.Kaiser
Chem. Ber. 56, 549 (1923)
- 8) I.B.Douglass
J. Org. Chem. 30, 633 (1965)

- 9) K.Mori und Y.Ueda
Chem. Pharm. Bull. 20, 830 (1972)
- 10) Y.Tanaka, T.Sugimura und Y.Tanaka
Chem. Pharm. Bull. 13, 1384 (1965)
- 11) D.H.Williams und I.Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 1.Aufl., S.60-65,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968
- 12) C.R.Johnson und E.R.Janiga
J. Am. Chem. Soc. 95, 7692 (1973)
- 13) H.Minato, K.Okuma und M.Kobayashi
Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 3601 (1976)
- 14) R.M.Moriarty
J. Org. Chem. 30, 600 (1976)
- 15) C.R.Johnson und D.McCants, Jr.
J. Am. Chem. Soc. 87, 5404 (1965)
- 16) H.Minato, K.Yamaguchi, K.Okuma und M.Kobayashi
Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 2590 (1976)

- 17) H.Minato, K.Okuma und M.Kobayashi
J. Org. Chem. 43, 652 (1978)
- 18) W.Warthmann und A.Schmidt
Chem. Ber. 108, 520 (1975)
- 19) G.W.Astrologes und J.C.Martin
Reactions of Trialkoxysulfuranes (Orthosulfonates)
with Trifluormethanesulfonic Acid. The First Iso-
lation of a Dialkoxysulfonium Salt and the Mechan-
isms of Decomposition of Such Salts.
J. Am. Chem. Soc. 99, 4400 (1977)
- 20) J.R.Richards und D.S.Tarbell
J. Org. Chem. 35, 2079 (1970)
- 21) W.Warthmann und A.Schmidt
Z. Anorg. Allg. Chem. 418, 57 (1975)
- 22) G.Kresze und M.Rössert
Angew. Chem. 90, 61 (1978)
- 23) C.R.Johnson, C.C.Bacon und W.D.Kingsbury
Tetrahedron Lett. 6, 501 (1972)

24) S.G.Clarke, J.Kenyon und H.Phillips

J. Chem. Soc. (London) 1930, 1225

25) Ch.E.Dalgliesh und F.G.Mann

J. Chem. Soc. (London) 1945, 913

26) G.Bulmer und F.G.Mann

J. Chem. Soc. (London) 1945, 666

27) J.R.Alexander und H.MacCombie

J. Chem. Soc. (London) 1932, 2087

28) J.Goerdeler und B.Redies

Chem. Ber. 92, 1 (1959)

29) J.Goerdeler und B.Wedekind

Chem. Ber. 95, 147 (1962)

30) J.Goerdeler und K.Doerck

Chem. Ber. 95, 389 (1962)

31) J.Goerdeler und W.Roose

Chem. Ber. 95, 394 (1962)

- 32) M.M.Kremlev, A.J.Tarasenko, J.V.Koval und
V.V.Ryabenko
Zh. Org. Khim. 10, 2320 (1974)
- 33) G.Kresze und N.Schönberger
Liebigs Ann. Chem. 1975, 1725
- 34) M.Haake und H.Benack
Synthesis 5, 308 (1976)
- 35) M.Haake in Topics of Sulfur Chemistry, Vol.1.
S.204, Ed. by A.Senning, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart 1976
- 36) M.Haake *ibid*, S.208
- 37) M.M.Kremlev, A.V.Kharchenko und L.V.Koval
Zh. Org. Khim. 13, 459 (1977)
- 38) *ibid*, S.2385
- 39) H.Beyer, Lehrbuch der organischen Chemie, 15/16.
Auf1., S.126, S.Hirzel Verlag, Leipzig 1968
- 40) R.G.Laughlin
J. Am. Chem. Soc. 90, 2651 (1968)

- 41) H. Lecher und F. Holschneider
Chem. Ber. 57, 757 (1925)
- 42) H. Lecher, F. Holschneider, K. Köberle, W. Speer und
P. Stöcklin
Chem. Ber. 58, 409 (1925)
- 43) J. Goerdeler und D. Loevenich
Chem. Ber. 87, 1079 (1954)
- 44) W. Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-
Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 1/2, S. 765, Thieme, Stutt-
gart 1959
- 45) A. Weissberger und E. S. Proskauer in Organic Solvents,
Bd. 7 von Technique of Organic Chemistry, Interscience
Publishers, New York 1955
- 46) R. S. Schreiber und F. Kagan
Org. Synthesis Collective Vol. IV, 937
- 47) F. Lengfeld und J. Stieglitz
Chem. Ber. 28, 575 (1895)
- 48) M. Ch. Mauguin
Ann. Chim. 22, 305 (1901)

49) R.L.Datta und T.Ghosh

J. Am. Chem. Soc. 35, 1044 (1913)

50) B.Altenkirk und S.S.Israelstam

J. Org. Chem. 27, 4532 (1962)

LEBENS LAUF

17.5.1947	Geboren in Neustadt an der Donau als Sohn des Kaufmannes Selman Judelbaum und seiner Ehefrau Hildegard
September 1953	Einschulung in die Simon-Knoll-Volksschule in München
September 1958	Besuch des Realgymnasiums Dr.Überreiter/Mchn.
September 1958	Eintritt in das nat.-wiss. Luitpoldgymnasium in München
Juni 1967	Reifeprüfung am Luitpoldgymnasium
Oktober 1967	Beginn des Studiums der Chemie an der Universität München
Februar 1973	Mündlicher Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung
seit April 1973	Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. R. Gompper und Dr. H. U. Wagner
seit 11.6.1974	Verheiratet mit Renate Judelbaum geb. Tomitz
seit November 1974	Wissenschaftliche Hilfskraft
am 16.5.1977	Geburt unseres Sohnes Chris
am 23.9.1978	Geburt unseres Sohnes Dan

